



Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein

unter Redaction

von

Dr. Heinrich Beckurts,

ordentl. Professor der pharmaceutischen Chemie und Pharmakognosie an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

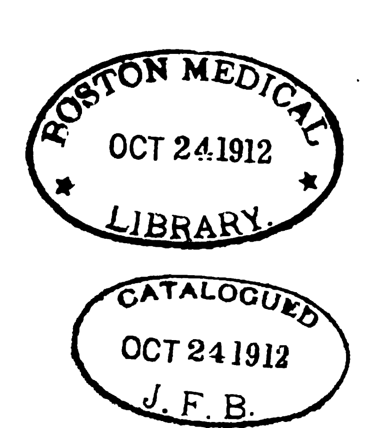
28. Jahrgang, 1893.

(Der ganzen Reihe 53. Jahrgang.)

Göttingen,

Vandenhoeck & Ruprecht.

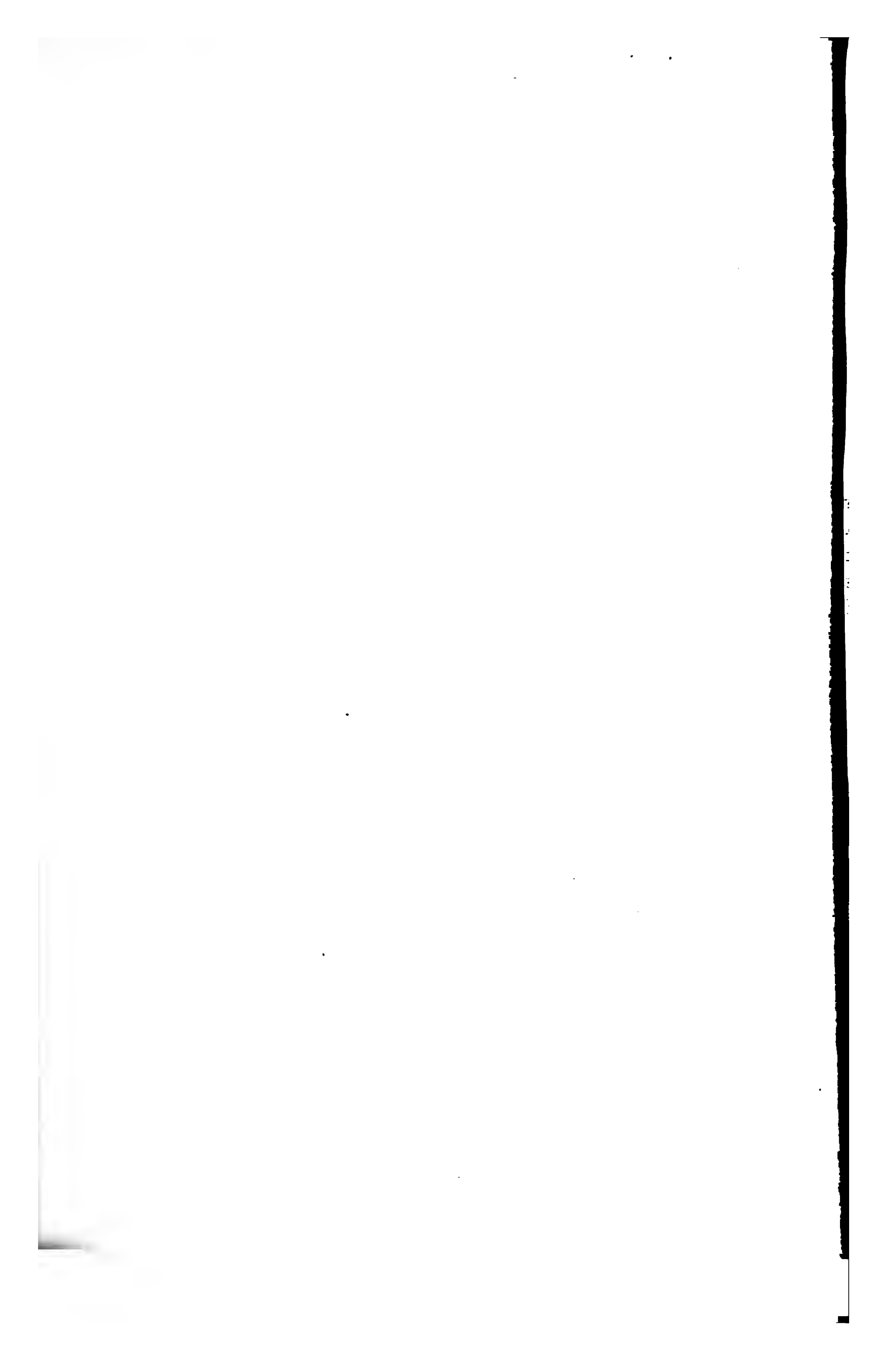
1894.



Dem Andenken

F. A. Flückigers

gewidmet.



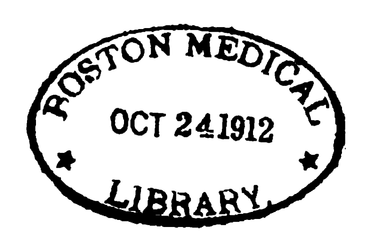
Vorwort.

Bei Bearbeitung des vorliegenden Jahresberichts hat mich wiederum mein langjähriger treuer Mitarbeiter, Herr Corpsstabsapotheker W. Weichelt in Coblenz in dankenswerthester Weise unterstützt. Ausser diesem bin ich für kleinere Beiträge auch den Herren Corpsstabsapotheker Dr. Lüdtke und Privatdocent Dr. Tröger zu Danke verpflichtet.

Braunschweig, im November 1894.

H. Beckurts.

Inhaltsübersicht.



I. Pharmakognosie.

A. Allgemeines.

Dem *Hortus plantarum diaphoricarum und Herbarium analyticum* von *Buysman* in Middelburg (Holland) widmete F. A. Flückiger[1]) einige empfehlende Worte.

Der *botanische Garten in Montpellier;* von F. A. Flückiger[2]).

Bezüglich der *Definition für „Herba"* weist J. Diehl[3]) darauf hin, dass es nicht klar sei, was das Deutsche Arzneibuch in dem Abschnitt „Herb. Viol. tricol." unter dem „blühenden Kraut der wild wachsenden Viol. tricol." und bei „Herb. Cochlear." ebenfalls unter dem „zur Blüthezeit gesammelten Kraut der Cochlear officin." versteht, ob unter einem Kraut ein solches mit Wurzel oder ohne Wurzel verstanden werden kann. Die Pharmakopöe sagt z. B. bei „Herb. Centaur.": „Die zur Blüthezeit gesammelten oberirdischen Theile der Erythraea Centaurium", bei „Herb. Hyosc.": „Blätter und blühende Stengel des Hyosc. niger", also die ganze Pflanze mit Ausnahme der Wurzel. In dieser Weise giebt sie bei vielen anderen Kräutern genau die Pflanzentheile an, welche gesammelt werden sollen. — In einer Nachschrift der Redaction der Pharm. Ztg. wird folgende *einheitliche Definition für „Herba"* für das nächste Arzneibuch vorgeschlagen: „Die zur Blüthezeit gesammelten oberirdischen Theile der Pflanze" und, wo dies erforderlich, mit dem Zusatz „mit Ausnahme der mehr als federkieldicken" oder je nachdem „der im frischen Zustande mehr als fingerdicken Stengeltheile".

Ueber den *Anbau von Arzneipflanzen in Oesterreich* berichtete Fr. Trnka[4]) in der Oesterreichischen pharmazeutischen Gesellschaft. Der Verf. vertritt die Ansicht, dass Oesterreich-Ungarn vermöge der Beschaffenheit seines Bodens und seiner Vegetabilien, sowie wegen der dort noch in manchen Gegenden vorhandenen billigen Arbeitskräfte der Arzneipflanzenspeicher der Nachbarländer sein könnte.

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 453. 2) Apoth. Ztg. 1893, 296.
3) Pharm. Ztg. 1893, 416. 4) Pharm. Post 1892, XXV, 1021.

Fr. Trnka[1]) gab weiterhin eine *Anleitung zum Anbau von Arzneipflanzen und ein Verzeichniss derjenigen Arzneigewächse, welche zum Anbau sich empfehlen.*

C. Labler[2]) hebt hervor, dass der *Anbau von Arzneikräutern* nur dann Erfolg versprechen kann, wenn genügende Trockenvorrichtungen vorhanden sind, da nur schön grün getrocknete Kräuter und in Naturfarbe erhaltene Blüthen als marktfähige Waare angesehen werden. Zu einer rationell betriebenen Arzneipflanzen-Cultur gehört unbedingt ein Trockenapparat, der uns von Licht und Luft vollständig unabhängig macht. Derselbe muss mindestens für 40—70 Horden eingerichtet und mit besonderer Feuerungsanlage versehen sein, da die in den Laboratorien vorhandenen Dampfapparate zur Heizung nicht ausreichen dürften. Zum Anbau sind nur solche Pflanzen zu empfehlen, welche wildwachsend nur selten zu finden sind; denn nur solche können nennenswerthen Gewinn abwerfen. (Eine übersichtliche Zusammenstellung der Erfahrungen, welche beim Anbau von Mentha piperita, Salvia officinalis, Artemisia Dracunculus, Hyssopus officinalis, Satureja hortensis, Origanum Majorana, Cnicus benedictus und Artemisia Absinthium gemacht worden sind, nebst guter Anleitung zur Cultur der angeführten Gewächse findet sich in der Pharm. Ztg. 1893, 299 und in der Prager Rundschau 1893, 521.)

M. Planchon[3]) berichtet über seinen Besuch der ausgedehnten *Gärtnereien von Milly im Departement Seine-et-Oise.* Dort werden fast nur Medicinalkräuter angebaut und zwar hauptsächlich folgende Arten: Wermuth (des grünen Farbstoffes wegen), Ysop, Pfefferminze, Melisse, Stiefmütterchen. In geringeren Mengen werden cultivirt: Salbei, Majoran, Origanum und andere Labiaten, sowie Borretsch und Eibischkraut. Von Solaneen fand der Verf. Belladonna und Stramonium. — Auch Esdragon, Raute, Seifenkraut u. a. m. werden erfolgreich cultivirt.

In Bezug auf die *Naturproducte von Mentone* bringen die englischen Consularberichte[4]) die Nachricht, dass die Olivencultur sehr zurückgeht und durch den lucrativeren Anbau von Citronen oder wohlriechenden Blumen mehr und mehr ersetzt wird. Die Citronen aus der Gegend von Mentone sind an Qualität den sicilianischen überlegen, aber von geringerer Grösse.

Der Ertrag der *vegetabilischen Handelsproducte Calabriens* ist nach einem Bericht des Vice-Consul Kerrich[5]) ein ziemlich bedeutender. Im Vordergrunde stehen natürlich Orangen und Lemonen, deren Menge sich auf 57,000 Tonnen im Werthe von 285,000 Lstrl. belief. Es folgen dann Wallnüsse mit 3000 und Feigen mit 1000 Tonnen, welche über Malta exportirt werden, und von denen die letzteren den Smyrnaer Feigen nicht nach-

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893 Nr. 2; s. auch Pharm. Ztg. 1893, 183. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 303.
3) Rép. de Pharm. 1892, 375. 4) durch Pharm. Ztg. 1893, 471.
5) Pharm. Journ. and Trans. 1892, 446.

stehen sollen. Das producirte Olivenöl ist von vorzüglicher Qualität und wird im Handel als Provenceröl verkauft. Um den Verfälschungen des Zwischenhandels zu entgehen, empfiehlt Kerrich den directen Bezug.

Im weiteren Verfolge seiner Arbeit über die *geographische Verbreitung der Drogen* bespricht G. Planchon[1]) die *Medicinalpflanzen des asiatischen Steppengebietes.* Das in Rede stehende Gebiet umfasst indessen nicht nur Persien und Turkestan, sondern auch Armenien, Syrien, Afghanistan, die Wüste Gobi, die Dsongarei und Tibet. Diese Hochländer mit ihrer reinen Luft, mit ihrem continentalen Klima, mit ihrem Salzboden, der das Gedeihen der Chenopodiaceen und Plumbagineen erklärt, sind für die Entwicklung von Baumwuchs im Allgemeinen ungünstig und nur einzelne Gewächse erreichen die Anpassung an das Klima, indem sie ihre Beblätterung zum grossen Theile mit Dornenbildung vertauschen, wie Astragalus, Alhagi und Caragana, oder indem sie nach Art des alpinen Edelweiss sich zum Schutze gegen den schroffen Temperaturwechsel mit dichtem Filze bedecken, wie dies besonders bei Artemisia zu constatiren ist. Die kurze Dauer der Vegetation führt zu starker Anhäufung von Reservestoffen in unterirdischen Theilen, wie es sich bei den Rheumarten der Grenzregionen von Tibet und der Dsongarei, bei den grossen Umbelliferen von Iran und Turan, auch bei Euphorbien, Echinopsarten und manchen monocotyledonischen Gewächsen zu erkennen giebt. Die Bergabhänge, welche die asiatischen Hochebenen begrenzen und denen die Feuchtigkeit nicht fehlt, besitzen eine sehr reiche Flora; dort wächst nicht allein die Rebe wild, sondern diese Gegenden müssen auch als die Heimath der Pfirsiche, Aprikosen, Kirschen und sonstiger Obstbäume angenommen werden. Wahrscheinlich haben wir auch in Triticum monococcum L. und in Hordeum Ithaburense Boiss. die Stammpflanzen unseres Weizens und unserer Gerstenarten zu suchen. Merkwürdig ist, dass diese Pflanzen auch von der einzigen in Europa bekannten giftigen Grasart, von dem Taumellolche, Lolium temulentum L., begleitet werden, der nach Aitchison bis nach Afghanistan geht und auch nach Aitchison's eigenen Beobachtungen exquisit giftige Wirkungen besitzt, so dass, zumal in Verbindung mit der narkotischen Wirkung, die nach russischen Forschern einzelne Cladosporien dem Korne verleihen können, die Annahme, dass es sich bei der durch Getreide in jenen Gegenden vorkommenden Intoxikation um Mutterkorn handeln müsse, nicht gerechtfertigt erscheint. — Der Aufsatz von Planchon schliesst mit einer Liste aller bisher bekannt gewordenen Arzneipflanzen des von ihm besprochenen asiatischen Gebietes. In dieser überwiegen die Familien der Umbelliferen, Synantheren, Leguminosen, Polygoneen und Rosaceen. Die Rücksicht auf den Raum verbietet sowohl die Wiedergabe der

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893 I, 225; durch Pharm. Ztg. 1893, 263.

Liste als einen einigermaassen befriedigenden Auszug aus ihr. Doch mag es uns gestattet sein, wenigstens diejenigen europäischen Pflanzen hervorzuheben, die in jenem Gebiete als Arzneipflanzen gebraucht werden. Von Berberideen gehört dahin Berberis vulgaris, von Cruciferen Sisymbrium Sophia, Lepidium sativum und das als Suppenkraut benutzte Lepidium Draba, von Lineen Linum usitatissimum (im südlichen Taurus und Kaukasus wild oder verwildert), von Ampelideen Vitus vinifera (cultivirt und neben Vitis persica spontan), von Terebinthaceen Rhus Coriaria und Pistacia vera, von Rhamneen Ziziphus vulgaris, von Rosaceen Persica vulgaris, Amygdalus communis, Cerasus (caproniana), Prunus domestica, Armeniaca vulgaris, Pyrus communis, Cydonia vulgaris, Crataegus Azarolus und diverse Species Rosa, von Myrtaceen Myrtus communis und Punica Granatum, von Cucurbitaceen Citrullus Colocynthis und Bryonia alba, von Umbelliferen Ptychotis coptica, Coriandrum sativum, Foeniculum officinale und Cuminum Cyminum, von Synantheren Artemisia campestris und A. maritima, von Solaneen Hyoscyamus niger und Solanum nigrum, von Chenopodeen Spinacia tetrandra (möglicherweise das Urbild von Spinacia oleracea), von Urticaceen Ficus carica und Morus nigra, von Juglandeen Juglans regia, von Cupuliferen Quercus sessiliflora, Salix fragilis (die, wie verschiedene Eichen, Manna liefert), von Orchideen Orchis latifolia, von Liliaceen Allium Cepa, endlich von Aroideen Acorus Calamus.

Ein weiterer Aufsatz von Planchon[1]) behandelt die *Flora der Wüstenregion* unter Ausschluss der Oasenvegetation. Ausser der Dattelpalme und der vorwaltend der symbolischen Medicin angehörigen Rose von Jericho (Anastatica hierochuntica L.), sowie der als Manna der Juden bekannten essbaren Flechten (Lecanora esculenta und affinis Eversm.) und Futtergräsern für Kameele (Andropogon lanigerum Desf., Aristida pungens Desf.) gehören zu den Arzneipflanzen der Wüste auch die Coloquinte und der die Jujuben liefernde Zizyphus Lotus; ferner Tribus alatus L., dessen Früchte als Diuretica gebraucht werden, Zygophyllum coccineum L., dessen Samen als wurmtreibend gelten, die früher als Stammpflanze der Flores Cinae angesehene Artemisia judaica, die ein Labferment enthaltende Solanee Withania coagulans Stokes, die aromatischen Labiaten Thymus decussatus und Micromeria sinaica Bentham, eine Lupinenart (Lupinus digitatus Forsk.), das dem Buchweizen verwandte Calligonum ramosum L'Hér. (sogen. Ezel) und drei Chenopodiaceen (Salsola foetida Del., Atriplex leucocladum Boiss. und Atr. farinosum Forsk.)

Endlich bespricht Planchon[2]) die den *arktischen und alpinen Regionen angehörigen Arzneipflanzen.* Von einer Bedeutung der

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, I. 457; durch Pharm. Ztg. 1893, 407.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, II. 145; durch Pharm. Ztg. 1893, 685.

arktischen Zone für die Materia medica kann übrigens kaum die Rede sein, da eigentlich nur das isländische Moos ein dieser Zone angehöriges Heilmittel von wirklicher Bedeutung ist und auch dieses für die Versorgung der Apotheken nicht den unzugänglichen Gegenden des hohen Nordens, sondern den Hochgebirgen von Mitteleuropa entnommen wird. Daneben kommt nur Cochlearia fenestrata R. Br. (Spitzbergen) als nordisches Antiscorbuticum in Betracht. Auch die alpinen Arzneipflanzen sind wenig zahlreich; nur die Familie der Compositen ist durch eine grössere Anzahl Species aus den Gattungen Artemisia und Achillea vertreten, die man als Genippkräuter zusammenfasst und zur Darstellung aromatischer Liköre benutzt. Mit Ausnahme von Levisticum officinale, das sich in höheren Gegenden der Seealpen findet, sind sie wohl nur der Volksmedicin angehörig. Die dem Aufsatze beigefügte Tabelle weist 3 Ranunculaceen, 1 Papaveracee, 5 Cruciferen, 2 Rosaceen, 1 Crassulacee, 2 Umbelliferen, 2 Valerianeen, 15 Synantheren, 1 Campanulacee, 5 Ericaceen, 2 Gentianeen (Gentiana purpurea und pannonica), 3 Scrophularineen, 1 Primulacee, 2 Polygoneen, 1 Empetree und 1 Flechtenart als Nutz- und Heilpflanzen dieser Zone auf.

Die im Auftrage des Unterrichtsministeriums von Neu-Süd-Wales von Maiden verfasste *Bibliographie der Nutzpflanzen Australiens* (1. Theil) besprach F. A. Flückiger[1]) mit einigen anerkennenden Worten.

Ferdinand v. Müller[2]) weist auf die Bedeutung der Sammlungen von *Pflanzen in Britisch Neu-Guinea* hin, welche die Wissenschaft neuerdings der Forschungsreise von William Macgregor verdankt. Das Auffinden verschiedener Sapotaceen fordert dazu auf, durch geeignete Techniker feststellen zu lassen, ob nicht auch die Waldungen der Papua Quellen für die Guttaperchagewinnung werden können. Auch verschiedene Ficusarten sind aufgefunden, darunter eine der australischen Ficus macrophylla sehr nahestehende, und es wäre damit die Möglichkeit gegeben, dass auch Kautschukpflanzen von Bedeutung vorhanden seien. Nicht weniger als 13 Species von Vitis sind in Neu-Guinea constatirt, von denen es nicht unmöglich wäre, dass sie bei geeigneter Cultur Trauben und Wein liefern könnten. Mehrere Ebenaceen weisen auf die Möglichkeit, Ebenholz auf Neu-Guinea zu gewinnen, hin. Von sonstigen für die Medicin wichtigen Gattungen existiren in Neu-Guinea u. a. Piper, Myristica (mit 2 Zoll langen, aber wahrscheinlich nicht aromatischen Samen), Nauclea. Von geographisch-botanischem Interesse ist die Aehnlichkeit der Flora des Hochlandes von Neu-Guinea mit derjenigen der höchsten Punkte im südlichen Australien.

Die *Nutzpflanzen Deutsch-Neu-Guinea's.* [3])

---

1) Apoth. Ztg. 1893.
2) Pharm. Journ. Transact. 1893, Jan. 7, 550; durch Pharm. Ztg. 1893, 209. 3) Apoth. Ztg. 1893, 109 u. 116.

Aus dem *Bericht des botanischen Gartens auf Ceylon* von Trimen[1]) ist Folgendes erwähnenswerth: Die Ausfuhr der Chinarinde überschritt diejenige des Jahres 1891 um mehr als eine Million Pfund. Der Gesammtexport betrug 6,793,320 Pfund. Die Anpflanzung der Kautschukbäume nimmt bedeutend zu. So wurden im Ganzen 46,000 Samen vom Forest Departement an Privatkäufer abgegeben. Eine 15 Jahre alte Hevea zu Henanatgoda hat bereits einen Umfang von 6 Fuss erreicht und im Ganzen circa 8 Pfund Kautschuk geliefert, welcher nach Ansicht der Händler eine recht gute Waare darstellen soll. Panama-Gummi (Castilloa) scheint auf Ceylon eine weniger gute Ausbeute zu versprechen als die Hevea. Von Buitenzorg bezogene Cubeben sind nur spärlich gewachsen. Gambir-Pflanzen hatten viel Blüthen entwickelt, aber nur wenig Samen angesetzt, wahrscheinlich weil sie zu sehr beschattet gewesen waren. Die Kola-Bäume hatten ebenfalls nur wenig Samen hervorgebracht, die Gesammtausbeute betrug 18 Pfund.

Ueber einige in den Zimtplantagen wachsende *Medicinalpflanzen Ceylons* hat E. T. Hoole im Tropical Agriculturist[2]) Mittheilungen gemacht. Bei uns allgemeiner bekannt ist davon nur die Asclepiadacee Hemidesmus indicus (indische Sarsaparilla), die als Diureticum und Diaphoreticum in Ceylon unter den Eingeborenen einen besonderen Ruf geniesst. Wrightia Zeylanica ersetzt auf Ceylon bei Ruhr die als Ruhrmittel längst bekannte Wrightia antidysenterica. Erstere ist wie diese ein kleiner, milchsaftführender Strauch, der in der Entfernung der Theestaude ähnlich sieht. Sie hat längliche, zugespitzte, glatte, beiderseits hellgrüne Blätter und weisse, mit seidenartigem Flaume bekleidete Blumen. Die in den Schoten enthaltene seidenartige Wolle wird zum Stopfen der Kissen benutzt. Als bitteres Tonicum, auch als Fiebermittel wird Exacum Zeylanicum benutzt, eine Gentianee, von welcher Hoole annimmt, dass ihre rein bittere Wurzel die Radix Gentianae wohl zu ersetzen im Stande sei. Die Pflanze wird 1—2 Fuss hoch und hat schöne blaue Blumen, die paarweise von den oberen Blättern umschlossen werden; der Stengel ist aufrecht und vierkantig. Als Agamula netivela, d. h. Schlingpflanze ohne Ende, wird von den Singalesen Cuscuta reflexa bezeichnet, die an den Zimtbüschen schmarotzt. Sie gilt als wunderkräftiges Wundmittel und enthält viel schleimigen Saft, der die Pflanze zur Herstellung von Kataplasmen geeignet erscheinen lässt. Als ein Catharticum gelten Blätter und Wurzel von Acalypha indica, einer krautartigen, einjährigen Euphorbiacee mit grünen Blumen. Die Pflanze soll die dem Baldrian eigenthümliche Wirkung auf die Katzen besitzen. Als ein Nutzgewächs von Ceylon, das aber in ganz Ostindien vorkommt, wird auch Anthracephalus Cadama, bezeichnet, dessen Blätter zur Viehfütterung

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, Nr. 1195, 952.
2) Pharm. Journ. Transact. 1893, 302; durch Pharm. Ztg. 1893, 782.

und dessen orangegrosse Früchte als Speise der Armen dienen. Die bittere und adstringirende Rinde wird als Tonicum und Febrifugum sehr geschätzt. Der frische Saft der Rinde wird auf die Fontanellen der Kinder, wenn jene einsinken, applicirt und gleichzeitig innerlich mit Cumin und Zucker gegeben. Mit Citronensaft, Opium und Alaun applicirt man ihn bei Augenentzündungen in der Umgebung des Auges. Eine Abkochung der Blätter dient als Mundspülung bei Aphthen und Stomatitis. Die grossen Blätter des Baumes werden bei Ekzem benutzt, die jüngeren Blätter zu Kataplasmen bei Drüsenschwellungen. Das weiche, gelbe, gleichkörnige Holz dient als Bauholz in Assam. Man darf den Kadambabaum nicht mit zwei anderen ebenfalls so genannten Bäumen, dem Manjal Kadamba und Nir Kadanga, verwechseln. Letzterer, den die Singalesen Helemba nennen und welcher besonders zum Legen von Fussböden in Häusern dient, ist Stephegyne parvifolia; ersterer, dessen Holz kastanienbraun ist und auch zur Herstellung von Kisten dient, ist Adina cordifolia.

Ueber einige *Nutzpflanzen von Sierra Leone* berichtete G. F. Scott Elliot[1]) Neben Coffea Liberica, welche recht gute Erträge liefert, wird der schmalblätterige „wild“, „bush“ oder „native“ Kaffee mit Vorliebe cultivirt und liefert selbst in Höhen von 500—2000 Fuss reiche Ernten. Das Aroma soll besser sein als das des liberischen Kaffes. — Die Samen von Cassia occidentalis, Keré, werden als Kaffeesurrogat, Blätter und Samen der Pflanze als Fiebermittel verwendet. — Theobroma Cacao wird vielfach wild in den Thälern an schattigen Stellen angetroffen, Kola acuminata sogar bis zu 3000 Fuss in Sumbaraya in den Talla Hochlanden. Im Alter von sieben Jahren beginnen die Bäume zu tragen und liefern zwischen dem achten und zehnten Jahre den reichsten Ertrag. Derselbe wird für einen Baum auf jährlich 3—4 Lstrl. geschätzt. Es werden ferner cultivirt Cubeben und Piper nigrum, von welchen letzteren im Jahre 1888 777 cwt exportirt sein sollen. Die Vanille trägt dort vom dritten bis zum zwanzigsten Jahre und bringt ca. 27 Kilo pro Hectar. Der dort gebaute Zingiber officinale soll besser sein als der Jamaica-Ingwer. Cardamomen geben eine Ausbeute von 1000 lbs pro Hectar. Amomum Malagueta wächst in Sierra Leone wild und wurde früher in grossen Mengen exportirt; augenblicklich ist nach Paradieskörnern keine Nachfrage. Zuckerrohr und Tabak werden ebenfalls in einigen Gegenden gebaut. Cinnamomum Zeylanicum wurde 1792 eingeführt, aber später wieder verlassen. Ausser Myristica fragrans wird M. angolensis, mit einem Oelgehalt von 72 % cultivirt. Die Maranta arundinacea gedeiht in Westafrika ausgezeichnet auf jedem Boden. Einer Cultur bedarf dieselbe nicht. Das Arrow root der Sierra Leone ist von sehr guter Qualität. Die Oelpalme bildet einen hauptsächlichen Exportartikel der Sierra

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1199, 1026.

Leone und Westafrika's überhaupt. Sie scheint Alluvial-Boden vorzuziehen, gedeiht aber auch auf sumpfigem Terrain in der Nähe der Küste. Die Palme wird durch Wurzelsprösslinge fortgepflanzt, welche bereits vom 2. oder 5. Jahre zu tragen beginnen und dann bis zum 60. Jahre Erträge geben. Arachis hypogaea wird gewöhnlich auf reichem Alluvium angepflanzt, nachdem Gras und Sträucher sorgfältig abgebrannt sind. Die Erträge sollen enorm sein. In dem Samu- und Limba-District wird Sesam cultivirt. Die ca. 18 Zoll hohen Pflanzen geben bereits nach 3—4 Monaten sehr reiche Ernten. Polygala butyracea Heckel, wird in Samu vielfach cultivirt. Die Pflanzen werden ca. 6 Fuss hoch, geben aber eine geringere Ernte als Sesamum. Die Samen enthalten 17,55 % Fett. Anacardium occidentale wird des fetten, essbaren Oeles wegen cultivirt. Gossypium barbadense würde ein ergiebiger Exportartikel werden, da die Pflanze unter den ungünstigsten Bedingungen gedeiht, aber die Eingeborenen besitzen zu wenig Interesse für dieselbe. Das Oel der Jatropha Curcas, Purgirnuss, wird zur Seifenfabrikation verwendet. Ueber 15,000 bis 18,000 Tonnen sollen jährlich nach Europa versandt werden. Ricinus communis gedeiht in Sierra Leone so vorzüglich, dass der Ertrag von 1800 Kilo pro acre angegeben wird. Die Cocusnusspalme wurde im Jahre 1883 angepflanzt und giebt jetzt schon gute Erträge. Leider wird den Bäumen von einem Insect nachgestellt, welches die jungen Gewebe zerstört und so die Bäume zu Grunde richtet. Bixa Orellana, Annatto, Country Camwood, wird nur vereinzelt, Indigofera Anil häufiger cultivirt. Acacia Verek hat der Verf. nicht angetroffen, dagegen Albizzia Brownei, welche ein werthvolles Gummi liefern soll und Spondias lutea, deren Stamm ein gutes Gummi ausschwitzen soll. Copaifera Guibourtiana liefert den Kobo, Sierra Leone Kopal, Cryptosepalum tetraphyllum ein Gummiharz, welches noch nicht untersucht ist, Daniella thurifera ein wohlriechendes Harz, Sterculia Tragacantha ein Traganthgummi, Eriodendron anfractuosum, Simphonia globulifera, Ophiocaulon cissampeloides ebenfalls Gummi oder Harze.

Ueber einige interessante *indische Pflanzen* berichtete M. Greshoff[1]). Pangium edule, welches stark blausäurehaltig ist [illegible] deshalb zur Conservirung geschlachteter Fische dient. Hep[illegible]rpus i[illegible]brians, welches in einem Exemplar bis zu 350,0 [illegible]ure[illegible] soll. In der Familie der Pangiaceen ist die [illegible] nicht in Verbindungen wie Amygdalin u. a. [illegible]e Wirkung des Chaulmugraöles von Gynocardia [illegible]reshoff auf Blausäuregehalt und nicht auf die [illegible]ckzuführen sein. Isotoma longiflora, eine [illegible] Tabak benutzt. Sterculia foetida, [illegible]entengeruch, enthält wahrscheinlich Scatol.

[1]) [illegible]es. 1893, 191.

Nyctanthes arbortristis, dessen Blüthen wie Safran benutzt werden und auch denselben Geruch besitzen. Pachyrrhizus angulatus enthält Derrid. Samadera Indica, wegen seines starken Gehaltes an Bitterstoffen von Rumphius Rex amarorum genannt. Streblus asper, welches in der Rinde ein sehr heftig wirkendes Gift enthält. Artocarpus rigida, dessen Frucht gegessen wird, wie diejenige anderer Artocarpusarten. Hura crepitans, eine Euphorbiacee, welche als Lepramittel dient, endlich Sesamum Indicum und Rhinacanthus communis, ein Heilmittel gegen Herpes.

Eine *Beschreibung der giftigen und betäubenden beim Fischfang im Gebrauch befindlichen Pflanzen* lieferte M. Greshoff. Verfasser giebt in einer systematischen Uebersicht eine Aufzählung von allen Pflanzen (im Ganzen 233), welche in der ihm zur Verfügung stehenden Litteratur als Fischgifte genannt werden. Bei jeder Pflanze theilt er Einzelheiten mit über die Art der Anwendung, so viel wie möglich mit denselben Wörtern, welche in den ursprünglichen Mittheilungen vorkommen. Vielmals wird nach den Handbüchern über heilkräftige und giftige Pflanzen hingewiesen. Verfasser möchte seine Arbeit betrachtet sehen als einen Versuch, die Untersuchung nach dem Wesen der Fischerei mittels betäubender Pflanzen aus dem Gebiete der Ethnographie und der Botanik über zu bringen in das Gebiet der Chemie und Pharmakologie. Auch für die Toxikologie ist die genaue Kenntniss der Fischgifte, welche oft selbst in millionenfacher Verdünnung noch wirksam sind, von grossem Nutzen. Als Leitfaden bei der Eintheilung benutzte Verfasser Bentham und Hooker's Genera Phantarum, zumal auch Th. Durand's Index auf genanntes Werk. Bei jedem Pflanzennamen sind alle Synonyme mit grosser Sorgfalt erwähnt. — Ein Referat dieser Arbeit hat H. G. de Zaayer [1]) veröffentlicht.

Histologische Untersuchungen einiger bis jetzt wenig bekannter Rinden hat Ed. Heermeyer [2]) angestellt. Spondias purpurea Mill. — Cortex Cajageiro — wächst in Westindien und Südamerika. Die Korkschicht ist zum grössten Theil abgerieben. Die Zellen des Rindenparenchyms sind mit dunkelbraunem Gummiharz erfüllt; die mehr nach Innen liegenden Partien enthalten Gerbstoff. Die Markstrahlen führen z. Th. Krystalle von oxalsaurem Kalk. Die Bastfasern sind zu Gruppen vereinigt. — Prunus sphaerocarpa Sweet., Amygdalaceae, einheimisch auf den Antillen. Die Rinde stammt aus Brasilien, wo sie als cort. paceguero de matto bekannt ist. Die bräunlich graue, stellenweise erdfarbene Rinde besitzt eine zimtfarbene Innenfläche und riecht angenehm aromatisch. — Plumeria phagedaenica Mart., Wurmbaum, Vaterland Rio negro, Para, Amazonen. Der

1) Apoth. Ztg. 1893, 571, 589, 595, 608.
2) Mag.-Diss. Dorpat 1893 durch Pharm. Post 1893, 453.

Kork ist zum Theil entfernt und mit einem scharfen Gegenstande geebnet. In der Korkschicht alterniren ganz helle Partien mit braunen — daher die Marmorirung des Korkes an schräger Schnittfläche. Die Rinde hat einen schwachen aromatischen Geruch und ist sehr harzreich. Kalkoxalatdrusen und Stärkekörner sind überall reichlich vertreten, letztere lassen sich bis in die Korkschicht verfolgen. Das Harz ist in 95 %ig. Alkohol leicht löslich, ebenso in verdünnter NaOH. — Plumeria drastica Mart. Vaterland Tiborna in Brasilien. Der Kork ist 20—60 Zellenreihen mächtig. In der äusseren inhaltlosen Schicht verlaufen in radialen Abständen parallele Reihen von Zellen mit fast schwarzem Inhalte. — Bichetia officinalis. Die Rindenmuster sind flach, durch Harzausschwitzungen innen hell bis schwarzbraun, aussen mit dicht nebeneinander verlaufenden Querwülsten versehen. Die Rinde riecht angenehm aromatisch. — Cortex Pacarae stammt wahrscheinlich von der Sterculiacee Pachira aquatica Aubl., welche in Guyana vorkommt. Die flachen oder in einander gerollten Rindenstücke sind von einem graugelben, mit unregelmässigen Rissen und kreisrunden oder länglichen Borkenschuppen versehenen Kork bedeckt. Beim Kauen stellt sich ein ekelhafter Geschmack und Speichelfluss ein. — Couratari legalis Mart. (Cariniana brasiliensis Casar) Myrtaceae, Brasilien. Die Rinde ist vom Kork entblösst. Es sind nur Mark- und Baststrahlen übrig geblieben. Die ersteren sind dünn und mit Stärkekörnern erfüllt. In den Baststrahlen kommen vereinzelt oder zu zweien Sekretbehälter vor, die mit braunem Harz gefüllt sind. — Elephantorrhiza Burchelii, Mimosaceae, wächst in Natal, enthält nach Christy 25—30 % Tannin. Wie im Parenchymgewebe, so kommen auch in den Baststrahlen zahlreiche Gummizellen vor. — Compisandra rosea Benth. Caesalpiniaceae, kommt vor im tropischen Amerika. Charakteristisch ist das vereinzelte Vorkommen von Bastfasergruppen im äusseren Theile der Siebröhrenregion. Ausser Stärke und Gerbstoff enthält die Rinde auch einen gelben harzähnlichen Körper. — Cassia affinis Benth. (Cort. fedegoso) Caesalpiniaceae. — Bauhinia spec. (Tabuli mata mata) stammt aus Brasilien, stellt den Stamm einer lianenartigen Pflanze dar. — Urostigma Doliarium Miq, Urticaceae, wächst in Brasilien. Die Markstrahlen sind 2—4 Zellenreihen breit, verlaufen wellig und enthalten einen braunen, kleinkörnigen Inhalt. Stärke ist in der Rinde nicht nachweisbar. Mit Fehling'scher Lösung kann die Anwesenheit von Glykose in vielen Markstrahlenzellen und in einigen Siebröhren nachgewiesen werden. — Cecropia adenops Mart. Urticaceae. Der anatomische Bau dieser Rinde bietet keine Eigenthümlichkeiten. Die Beschreibung der höchst interessanten Pflanze findet sich in Kosmos Bd. 8, 109 1880.

Eine Uebersicht der *wichtigsten von den Völkern der Erde als Tonicum, Sedativum, Febrifugum etc. angewendeten Rinden*

gab P. L. Simmonds [1]. Die Arbeit ist hier in Form einer Tabelle wiedergegeben.

Name	Heimath	Anwendung
Aesculus Hippocastanum	—	namentlich in Italien als Adstringens.
Sesbania grandiflora Pers. = Agati grandiflora Desf.	Ostindien	Tonicum und bei Katarrh.
Ailanthus malabaricus	"	Rinde von angenehmem, bitterem Geschmack. Werthvolles Tonicum und Febrifugum.
Alyxia stellata	"	Stimulans und Tonicum. Substitut für Cort. Winteranus.
Aspidosperma Quebracho	Südamerika	Adstringens, Febrifugum.
Benzoin odoriferum	Ostindien	Aromaticum, Tonicum.
Berberis vulgaris		Adstringens.
Betula lenta	Südamerika	bei Diarrhoe der Kinder.
Bignonia Melenoides L.	Ostindien	Tonicum.
Brucea antidysenterica	"	Werthvoll bei Dysenterie.
Buena hexandra	Brasilien	Substitut für Chinarinde.
Carya alba Nutt.	"	Tonicum, Antiintermittens.
Ceanothus coeruleus	Mexico	Tonicum, Antiintermittens.
Cedrela Toona	Java	Vorzügliches Heilmittel bei Dysenterie, Diarrhoe, Intermittens.
Cephalanthus occidentalis	Nordamerika	Tonicum.
Cerasus serotina	"	Werthvolles Tonicum.
Chinarinden	etc.	
Zimtrinden	"	
Colubrina reclinata Brongn.	Südamerika	Als Mabee-Rinde bekannt sehr bitter.
Cordia Myxa	Indien	mildes Tonicum.
Cornus florida	Nordamerika	Substitut für Chinarinde.
Crataega Tapia L.	Südamerika	Sehr bitteres Tonicum.
Croton Malambo	Columbien	Malambo-Rinde, Adstringens.
Doryphora sassafras Endl.	Neu-Süd-Wales	Das Infus als Tonicum.
Petalostigma quadriloculare Müll.	" Australien	Eigenschaften der Chinarinde.
Croton phebalioides	"	Aromaticum.
Alstonia constricta	"	Amarum und Tonicum.
Tabernae-montana orientalis	"	Dient zur Darstellung der „bitters".
Atherosperma moschata Labill.	"	„native Sassafras".
Dicypellium caryophyllatum	Brasilien	sogen. Nelkenrinde, dem Zimt ähnlich, aber dunkler und sehr hart.
Diospyros virginiana	Nordamerika (persimmon)	kräftiges Adstringens und Febrifugum.
Drimys granatensis	Venezuela	Tonicum.
Erythrina indica Lam.	Tahiti	„Atae". Tonicum.

1) Bullet. of Pharm. 1893, VII, 110.

Name	Heimath	Anwendung
Evonymus atropurpureus Jacquin	Nordamerika	„Wahoo". Tonicum.
Exostemma caribaeum	Westindien	Febrifugum.
Ficus bengalensis	Ostindien	Von den Hindus als kräftiges Tonicum geschätzt.
Fragroe fragrans	Malacca	Wird bei Malaria gegeben (Soll Spuren von Strychnin enthalten).
Cusparia trifoliata Engl. (Galipea officinalis)	Verein. Staaten	Sehr werthvolles Adstringens und Febrifugum. Enthält Bitterstoffe und äeth. Oel, dient zur Darstellung des Angostura-Bittern.
Geissospermum Vellosii Allen.	Brasilien	Faserige, dünne gelbe Rinde, intensiv bitter. Kräftiges Febrifugum.
Gomphosia chlorantha Wedd.	"	Der Chinarinde sehr ähnlich.
Gonisma Kamassi	Afrika	Enthält einen angenehmen Bitterstoff.
Guatteria longifolia Wall.	Indien (Ceylon)	Tonicum und Diureticum.
Hamamelis virginiana L.	Amerika	Tonicum und Sedativum.
Hollarrhena febrifuga kl.	Afrika (Zambesi)	Unter dem Namen Luina Substitut für Chinarinde.
H. antidysenterica Wall.	Indien	„White conassi bark" Tonikum und Febrifugum.
Hymenodictyon excelsum Wall.	"	" " "
Illicium floridanum	"	aromatisch, gewürzhaft, Carminativum.
Inga unguiscati	"	Adstringens und Diureticum.
Liriodendron Tulipifera L.	Nordamerika	Diaphoreticum und Stimulans.
Magnolia glauca	"	Die frische, in Branntwein macerierte Rinde ist ein gutes Tonicum.
Monnina polystachia Ruiz	Peru	Antidysentericum.
Mussaenda frondosa	Mauritius	Febrifugum, wilde Cinchone genannt.
Nectandra Rodiaei	British Guiana	Tonicum, Adstringens und Febrifugum. Soll Berberin enthalten. Chininersatz.
Pogonops febrifugus Benth. u. Hooker	Südamerika	Quina morada od. Cascarilla.
Pinckneya pubens Michx	"	Georgiarinde. Wird bei Febris intermittens verwendet.
Populus tremuloides	Verein. Staaten	Tonicum.
Prinos verticillatus L.	"	Alterativum, Tonicum, Adstringens. Als Fieberstrauch oder black alder bekannt.
Psidium guayava	"	Adstringens.
Rhizophora longissima	Philippinen	Geschätztes Fiebermittel.
Samadera indica	Ceylon	Intensiv bitter. Quassiasubstitut, beliebtes Volksheilmittel.

Name	Heimath	Anwendung
Simamba amara Hayne	Ceylon	Bei Dysenterie, in grösseren Dosen Brechen erregend.
Soymida febrifuga	"	„bark of Rohun“ Chinarindenersatz.
Terminalia arjuna	Westindien	Fiebermittel und Tonicum bei Herzerkrankungen.
Ticorea febrifuga St. Hil.	Brasilien	Adstringens u. Febrifugum.
Tsuga canadensis	"	Tonicum und Adstringens. „hemlock spruce“.
Wrightia antidysenterica	Amerika	Conessi bark. Specificum bei Dysenterie.
Xylopia glabra	Jamaika	In allen Theilen des Holzes aromatisch und von angenehmem Geschmack. Wird zur Anregung des Magens gegeben.

Cortex Murure. In der Union pharmaceutique berichten Chatelineau und Rebourgeon[1]) über die Rinde eines, in den aequatorialen Regionen Nord-Brasiliens wachsenden, botanisch noch nicht klassificirten Baumes, der von den Eingeborenen Murure genannt wird. Man gewinnt aus ihm durch Einschnitte einen Saft, den man vegetabilisches Quecksilber nennt. Nach Chernoviz braucht man letztere in Dosen von 4 g in 15 g Wasser, event. am zweiten Tage wiederholt, als energisches Drasticum, ferner in Fällen von Rheumatismus und syphilitischen Erkrankungen. Die Rinde ist ziegelroth mit dunkleren Flecken, die leicht abzuschälen sind. Ferner zeigt sie eine faserige graue Beschaffenheit, und die Konsistenz ist ziemlich hart. Unter anderen Bestandtheilen ist ein Alkaloïd isolirt worden. Der neutrale Saft im Verhältniss von 4 cc auf 1 kg Gewicht, in die Randvene des Ohrs eines Kaninchens gespritzt, wirkte in 30 Minuten tödtlich, und bei der Sektion zeigten sich Magen und Eingeweide geröthet, die Nieren gleichmässig angegriffen und im linken Herzventrikel fanden sich röthliche Flecken. Per os gegeben bewirkten 8 cc in 24 Stunden den Tod, und der Sektionsbefund war derselbe. Beim Behandeln mit Wasser blieb ein unlöslicher Rückstand, der sich in 1000 Theilen alkalischem Wasser löst. Wird ersterer injicirt, so bewirkt er Affektionen von Herz und Nieren; der letztere dagegen wirkt nur drastisch und nur die Eingeweide zeigen sich bei der Sektion geröthet.

Ueber *Verwechslungen der Stammpflanzen einiger Drogen* (Urginea Scilla, Atropa Belladonna, Gentiana lutea u. G. pannonica, Polygala amara) berichtet Carl Bauer[2]). Siehe auch speciellen Theil unter den betreffenden Pflanzenfamilien.

1) durch Apoth. Ztg. 1893, 423.
2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1893, 133.

Ueber *neuerdings beobachtete Verunreinigungen, Verwechselungen, Verfälschungen und minderwerthige Sorten von Drogen* berichtete Th. Waage[1]). Der Aufsatz hat im speciellen Theil der Pharmakognosie entsprechende Berücksichtigung gefunden.

H. C. Greenish[2]) berichtete in einer grösseren Arbeit über verschiedene neuerdings in England eingeführte *falsche Drogen* (falsche Senna, Matico, Jalape, Sarsaparille, Ipecacuanha). s. speciellen Theil der Pharmakognosie.

L. E. Sayre[3]) hat eine grosse Anzahl *drogenzerstörender Insekten* näher untersucht und durch gute Abbildungen unsere Kenntnisse zu erweitern versucht. Die hauptsächlichsten in Betracht kommenden Arten sind folgende: Zunächst die gemeine Mehlmilbe, welche in trockenen Pulvern lebt, Ptinus brunneus, auf Gewürzen, Capsicum und Cinnamomum, Annobium paniceum auf Agaricum etc., Lascoderma serricorne als Larve auf Capsicum und getrocknetem Tabak, Bostrichus dactilliperda auf süssen Mandeln, Ceutorhynchus-Arten auf Mohn- und anderen Samen, Dalandria oryza auf Reis und geröstetem Eichelpulver. Ebenso gefährlich wie diese zu den Käfern gehörigen Insekten sind die Motten und Schmetterlinge. Die Zerstörungswuth der Raupe der gemeinen Motte (zum Genus Tinea gehörig) ist bekannt. Eine andere Motte ist die Korn-Motte, welche zuerst verheerend in den Kornlagern der französischen Provinz Angoumois auftrat. Die Raupe dieser Motte bohrt sich ein Loch in stärkemehlhaltige Samen und verlässt dieselbe nicht früher, als bis nur noch die Schale übrig ist. Die Larve von Carpocapsa amflana, die grösste Insektenplage des Apfels, befällt die Samen von Corylus avellana, Juglans regia, Castanea vesca. Die Larve von Myelvis ceratonia lebt auf den Früchten von Ceratonia siliqua und Castanea vesca, diejenige von Oecophaga oliviella in den Samenkernen der Olive. Sie bewirkt ein Tropfen der Früchte und vermindert die Oelausbeute. Zu den Zweiflüglern gehört Dacus oleae, welches Insekt im Stadium der Larve die Oliven im südlichen Frankreich und in Italien befällt. Die hessische Fliege, deren Larven nicht selten in frischen Haselnüssen gefunden wird. Trypeta arnicivora ist die bekannte Plage der Arnicablüthen. Ein sehr schädliches Insekt, welches fast alle Drogen befällt, ist ein Käfer: Nicobium hirtum, ferner Anthrenus varius, der „buffalo bug", dessen Larve nichts verschont, was ihr in den Weg kommt. Sehr schädlich ist ferner ein kleiner brauner Käfer: Silvanus surinamensis, welcher namentlich in Mandelmehl gefunden wird.

Ueber *Feuchtigkeitsgehalt und Aschegehalt verschiedener*

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153; Pharm. Centralh. 1893, 356; Pharm. Ztg. 1893, 355; Apoth.-Ztg. 1893, 269.
2) Pharm. Journ. Tr. 1893, 383, 428.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 321.

selbstdargestellter Pulver veröffentlicht E. Dieterich [1]) folgende Zahlen:

Pulvis	°/₀ Wasser	°/₀ Asche	Kaliumcarbonat in 100 Asche
Cantharid. officin.	12,45	6,55	—
" "	7,30	10.55	—
" "	8,85	8,20	—
Cantharid. chinens.	11,40	4,00	—
Fol. Senn. Alexandr.	7,55	9,20	—
" " "	9,70	14,70	21,12
" " "	14,15	15,75	5,47
" " "	8.05	15,25	11,65
Fol. Senn. Tinevelly	14.50	9,70	10,66
" " "	7,75	10,80	22,36
" " "	7,85	11,30	12,52
Herb. Conii	7,15	18,60	29,62
Fol. Digitalis	11,05	12,85	16,78
" "	6,40	11,25	39,86
Rhiz. Iridis	12,05	4,55	34,07
Rad. Liquiritiae	6,75	5,60	Spuren
" "	13,50	4,80	14,59
" "	5,75	5,30	11,30
Rad. Rhei.	12,00	8,30	16,90
" "	5,60	8,40	31,80
" "	5,05	8,20	28,19

Fluor in Pflanzenaschen. Nach den Untersuchungen von H. Ost [2]) enthalten die Aschen gesunder Pflanzen (also solcher, welche nach ihrem Standorte weder Fluor noch andere schädigende Stoffe aus der Atmosphäre aufgenommen haben konnten) — vermuthlich alle — quantitativ bestimmbare Mengen Fluor. Der Gehalt beträgt etwa 0,1 °/₀ der Asche. Verf. veröffentlichte ein Verfahren zur *Bestimmung des Fluors* in Pflanzenaschen.

In No. 2 des 2. Bandes der vom Illinois College of Pharmacy herausgegebenen Vierteljahresschrift „The Apothecary" findet sich eine von 26 Holzschnitten begleitete Abhandlung von E. S. Bastin [3]) über *Stärkemehl in Wurzeldrogen.* Der Aufsatz bietet in seinen Abbildungen ein sehr wichtiges Hilfsmittel zur Erkenntniss verschiedener Verfälschungen pulverisirter Arzneimittel, wie sie ja nach vielfachen amerikanischen Berichten jenseits des Oceans häufig genug vorkommen. In der That erscheint ja das Stärkemehl für die Wurzeldrogen von erheblicher Bedeutung, da ausser den von Compositen abstammenden inulinhaltigen Wurzeln (Taraxacum, Inula, Lappa, Pyrethrum) nur die Senegawurzel kein

1) Helfenb. Annal. 1892, 81.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 151.
3) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1185, 747—769; durch Pharm. Ztg. 1893, 209.

Amylum enthält. Die von Bastin gegebenen Abbildungen betreffen das Stärkemehl von mexikanischer Sarsaparille, Honduras Sarsaparille, Ratanhia peruviana, Savanillaratanha, R. von Neu-Granada und von Texas, Bryonia, Stillingia sebifera, Phytolacca, Pareira, Althaea, Glycyrrhiza hispanica und rossica, Ipecacuanha, Gelsemium, Colombo, Belladonna, Sumbul, Rhabarber, Rheum rhaponticum und Rheum monachorum (Rumex crispus), Piper methysticum, Asclepias, Symphytum, Imperatoria und Apocynum. Wie sehr verschieden die Stärkemehlkörner in einer und derselben Pflanzenfamilie sein können, lehren die Verhältnisse derselben bei Rheum und Rumex. Die Stärkekörner des gewöhnlichen Rhabarbers, von denen die der Rhapontikwurzel nicht mit Sicherheit unterschieden werden können, sind klein, rundlich, mehr oder weniger unregelmässig, mit centralem oder fast centralem, manchmal gespaltenem Hilum; dagegen besteht das Amylum des Mönchsrhabarbers aus platten, ausserordentlich verlängerten, ellipsoiden Körnchen mit centralem Kern, in der Längsrichtung verläuft ein dunkler, meist einfacher, mitunter verzweigter Strich. Das Polarisationskreuz ist ausserordentlich schief. Von den in europäischen Werken bisher nicht beschriebenen oder abgebildeten Stärkekörnchen sind u. a. ausserordentlich typisch diejenigen von Phytolacca. Sie sind sehr gross, meist länglich oder oval, mit sehr grossem excentrischen Hilum, von welchem ausserordentlich deutliche, oft sehr zahlreiche, mitunter verzweigte, grade oder krumme Spalten ausgehen. Auch die Stärkemehlkörnchen von Stillingia sind sehr gross, doch wird ihr Hilum von 1—3 concentrischen Kreisen umgeben. Sehr kleine Stärkekörnchen haben Asclepias und Imperatoria. Die Stärkekörnchen der Pareirawurzel sind verschiedengestaltig: rundlich, linsenförmig, konisch etc., oft mehrfach zusammengesetzt, ausserdem verschieden gross. Kern ganz oder fast in der Mitte; bei den grösseren Körnern ist deutliche Schichtung vorhanden.

In der Chicagoer Zeitung „The Apothecary" hat Edw. S. Bastin [1]) seine Studien über das Stärkemehl fortgesetzt, wobei er dieses Mal das *Amylum verschiedener Rhizome* behandelt. Nach Bastin fehlt Amylum in Iris versicolor, Triticum repens, Polygonatum giganteum und Arnica montana, auch in den Zwiebeln von Allium sativum und Urginea scilla und ist in einzelnen Rhizomen, z. B. von Cypripedium pubescens und Spigelia, nur in unbedeutender Menge vorhanden. Manche, wie das Rhizom von Geranium maculatum, enthalten es reichlich in der Periode der Ruhe, während es in der Wachsthumsperiode fehlt. Sehr charakteristisch ist das Amylum von Zingiber, Galanga, Iris florentina, Geranium, Caulophyllum und Jalapa, und hier und in anderen Fällen kann die Form auch zum Nachweise von Verfälschungen benutzt werden. So ist es z. B. möglich, die jetzt in den Vereinigten Staaten mitunter vorkommende Verfälschung des Rhizoms von Veratrum viride

---

1) durch Pharm. Ztg. 1893, 686 u. 782.

mit der Radix Dracontii von Symplocarpos foetidus Nutt. (Dracontium foetidum L.) an dem Stärkemehl sofort zu unterscheiden, während die in 4 Theile der Länge nach durchschnittenen Symplocarposrhizome mit den daran belassenen Wurzelfasern nach dem Trocknen der grünen Nieswurz ausserordentlich ähnlich sehen. Vollkommen ausgebildete frische Exemplare sind allerdings an den gröberen Wurzelfasern, der dickeren Rinde, den grösseren Holzbündeln in der Rinde und der relativ geringen Zahl von Blattbasen, ebenso durch Geschmack und Geruch zu unterscheiden, aber bei kleinen Stücken wird man eben auf das Mikroskop zurückgehen müssen. Die Stärkemehlkörnchen bei Symplocarpos sind so klein, dass auch bei der stärksten Vergrösserung sie fast strukturlos erscheinen und weder Hilum noch Schichtung erkennbar sind. Veratrum viride hat wie Veratrum album zahlreiche kleine, gewöhnlich sphärische oder sphäroidale Stärkekörnchen mit centralem Hilum. Letzteres ist bei Veratrum viride noch deutlicher als bei der weissen Nieswurz, und eine grössere Anzahl Körnchen sind zusammengesetzt, dreifach, vierfach und selbst sechsfach. Die Stärke beider Nieswurzarten zeigt auch ein rechtwinkliges, gleicharmiges Polarisationskreuz, das bei Symplocarpos nicht zu erkennen ist. — Bastin giebt eine detaillirte Beschreibung des Amylums verschiedener amerikanischer Drogen, wie Sanguinaria, Geranium maculatum, Serpentaria, Spigelia, Hydrastis, Podophyllum, Cimicifuga, Caulophyllum, ausserdem von Valeriana und Aconitum. Baldrianwurzel hat Bastin aus sehr verschiedenen Quellen (Deutschland, England, Vermont) bezogen und überall dieselben meist einfachen, selten doppelten oder dreifachen sphärischen, ellipsoidischen, etwas eckigen oder mehr oder weniger unregelmässigen Körnchen mit centralem oder fast centralem Hilum constatirt. Bastin weist darauf hin, dass viele der einfachen Körnchen mehr oder weniger flache Bruchflächen zeigen, während nur bei sehr grossen Körnchen concentrische Zeichnungen sich constatiren lassen. Solche grössere und deutlich gezeichnete Stärkemehlkörnchen finden sich namentlich in der Nähe des inneren Theiles der Mittelrinde. Von Aconitum hat Bastin nicht bloss die Knollen von Aconitum Napellus, sondern auch chinesische Aconitknollen und die Knollen von Aconitum ferox untersucht. Das Stärkemehl der chinesischen Droge besteht zwar auch aus zu 2—8 und mehr vereinigten Körnern mit centralem Hilum, doch ist das Polarisationskreuz weniger deutlich, während die Schichtung um das Hilum mehr hervortritt. Die Bikhknollen haben ein dem der Napellusknollen äusserst ähnliches Stärkemehl, so dass es nicht möglich ist, beide durch ihr Amylum zu unterscheiden. Hinsichtlich des Amylums der amerikanischen Drogen verweisen wir auf das im Pharmaceutical Journal pag. 267 in extenso abgedruckte Original. Nur bezüglich der Stärke von Hydrastis, die in dem Rhizome sehr reichlich vorhanden ist, mag Erwähnung finden, dass sich selten einzelne runde Körnchen finden. Die Mehrzahl ist zu 2—8 vereinigt; das Hilum ist central,

meist undeutlich und ohne Spalten; ein deutliches Polarisationskreuz existirt nicht.

Die *Verbreitung der saponinartigen Stoffe im Pflanzenreiche* ist eine ausserordentlich weite. Th. Waage [1]) führt in einer Arbeit über Saponinpflanzen allein über 200 saponinführende Arten an, womit die Reihe derselben jedoch keineswegs erschöpft ist. Wir müssen uns des Raummangels wegen hier auf einfache systematische Wiedergabe der Vorkommnisse beschränken. Liliaceae: Yucca gloriosa, filamentosa, flaccida, baccata, angustifolia, aloëfolia, brevifolia, gloriosa; Muscari moschatum, comosum, racemosum; Chlorogalum pomeridianum; Trillium erectum, grandiflorum, pendulum; Medeola virginica; Smilax officinalis, medica, syphilitica, papyracea, aspera, Ipecanga; Chamaelirium luteum. Dioscoreaceae: Dioscorea villosa. Araceae: Arum italicum, maculatum, Dioskoridis. Chenopodiaceae: Chenopodium mexicanum, (vulvaria, ambrosioïdes, anthelminticum, suffruticosum, Baryosmum, caudatum?). Phytolaccaceae: Pircunia abyssinica, saponacea. Caryophyllaceae: Saponaria officinalis, ocimoïdes; Gypsophila Aristii, fastigiata, paniculata, Struthium, altissima, acutifolia, effusa, cretica, elegans, Vaccaria; Melandrium album, rubrum; Lychnis chaledonica, flos cuculi; Silene vulgaris, nutans, viscosa, virginica, Armeria; Dianthus Armeria, barbatus, caesius, Carthusianorum, Caryophyllus, hispanicus, prolifer, plumarius, sinensis u. a.; Agrostemma Githago; Herniaria glabra, hirsuta. Berberidaceae: Leontice Leontopetalum; Caulophyllum thalictroïdes, Berberis aristata. Magnoliaceae: Illicium anisatum. Ranunculaceae: Nigella sativa, damascena; Ficaria ranunculoïdes. Bixaceae: Gynocadia odorata. Ternstroemiaceae: Camellia Thea, oleïfera, Sasangua. Xanthoxylaceae: Xanthoxylon pentanome. Zygophyllaceae: Guajacum officinale. Meliaceae: Walsura piscida; Trichilia-Arten. Simarubaceae: Balanites aegyptiaca. Sapindaceae: Sämmtliche Sapindus-Arten; Dodonaea-Arten; Harpuli eupanoïdes; Magonia pubescens, glabrata; Bighia sapida. Hippocastanaceae: Aesculus Hippocastanum, Pavia. Melanthaceae: Bersama. Polygalaceae: Polygala Senega, sowie fast alle übrigen Polygala-Arten; Monnina polystachia und salicifolia. Pittosporaceae: Pittosporum coriaceum. Rhamnaceae: Ziziphus Joasairo. Saxifragaceae: Hydrangea arborescens. Passifloraceae: Carica Papaya. Bogoniaceae: Bogonia und Barringtonia-Arten. Myrtaceen unbekannter Arten. Rosaceae: Quillaja Saponaria, Smegmadermos, brasiliensis, Sellowiana. Papilionaceae: Milletia atropurpurea, pachycarpa, sericea. (Derris uliginosa, elliptica?) Caesalpiniaceae: Gymnocladus canadensis, Gleditschia ferox und orientalis. Mimoseae: Acacia concinna; Albizzia Saponaria, latifolia, procera, stipulata, anthelmintica; Pithecolobium bigemi-

---

1) Pharm. Centralh. 1892, 657, 671, 685, 696, 712; ausführliches Referat in Apoth.-Ztg. 1893, 77.

num, Saman, salutare, cyclocarpum; Entorolobium Timbouva; Tetrapleura Tonnigii; Entada scandens. Primulaceae: Primula officinalis, elatior, inflata, columnae, acaulis; Cyclamen europaeum, persicum, coum, repandum, graecum, hederaefolium, neapolitanum; Soldanella alpina, montana, pusilla; Anagallis arvensis, caerulea; Trientalis europaea. Sapotaceae: Chrysophyllum glycyphlaeum; Bassia longifolia, latifolia; Omphalocarpum procera. Oleaceae: Chionanthus virginica. Solanaceae: Solanum saponaceum, Dulcamara, mammosum, sodomaeum, verbascifolium, Jacquini, violaceum, lasiocarpum, undatum; Lycopersicum esculentum; Acnistus arborescens. Scrophulariaceae: Die Digitalis-Arten; Lepandra virginica. Rubiaceae: Mitchella repens; Randia dumetorum; Cephalanthus occidentalis. Compositae: Grindelia robusta, squarrosa; Mutisia viciaefolia; Spilanthes Acmella.

M. Greshoff [1]) bemerkt zu dieser Arbeit: Die giftige Wirkung verschiedener Arum-Arten beruht auf der Anwesenheit von Calciumoxalatkrystallen, das Vorkommen von Saponinen dürfte noch nachzuweisen sein. Von Caryophyllaceen scheint die Arenaria serpyllifolia Saponin zu enthalten. — In den Chaulmoogra-Samen von Gynocardia odorata Roxb. und verschiedenen Pangiaceen (Pangium, Gynocardia, Trychadenia, Taraktogenos, Hydnocarpus, Kiggelaria und Ryparosa) hat der Verfasser ausser Blausäure kein Saponin auffinden können. Auch in der Carica Papaya hat der Verfasser entgegen der herrschenden Ansicht kein Saponin finden können. Dagegen lässt sich Barringtonia insignis Mig. bestimmt unter die Saponinpflanzen einreihen. In West-Java wird die Wurzelrinde dieser Pflanze (Songom) als Fischgift benutzt. Auch in den Samen kommen Saponine vor, in den Blättern dagegen nicht. Von Papilionaceen ist noch bei Milletia sericea W. A. A.; M. rostrata Miq. und M. pachycarpa W. et A. Derris uliginosa Benth und D. elliptica Benth. Saponin nachzuweisen. Die Mimosee Pithecolobium bigeminum Mart. und P. Saman Benth. enthalten ein Alkaloïd, welches in seinen Eigenschaften den Saponinen ähnlich ist. Ob die Entada scandens Benth. wirklich saponinhaltig ist, bleibt noch zu untersuchen, dagegen ist in der Rinde von Mussaenda frondosa B. sicher Saponin nachgewiesen.

In einer weiteren Mittheilung über *Saponinpflanzen* erwähnt Th. Waage [2]) noch, dass Fourcroya cubensis und F. gigantea neben vegetabilischem Pepsin einen Saponinkörper enthalten. Von Mimosaceen, denen saponinartige Eigenschaften zukommen, ist noch Prosopis dubia aufzuführen; auch ist der Zusammenstellung der Saponinpflanzen noch Panicum iunceum (Graminee) hinzuzufügen.

Cuticula und Kork. Um die *Beziehungen des Cutins zum Suberin* festzustellen, behandelte C. van Wisselingh [3]) die zur Untersuchung dienenden Objekte mit Kaliumhydroxyd, letzteres

1) Pharm. Centralh. 1892, 742. 2) Pharm. Centralh. 1893, 134.
3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1893, Sept.

in Alkohol, Wasser oder in Glycerin gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 50° C. in zugeschmolzenen Röhren. Ebenso erhitzte er sie in zugeschmolzenen Röhren mit Glycerin auf 300° und gelangte zu folgenden Resultaten. Das Cutin besteht aus verschiedenen schmelzbaren, wie nicht schmelzbaren Stoffen, welche in der Regel durch wässerige, alkoholische oder glycerinige Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen bis 150° zerlegt werden und hierbei Verseifungsproducte liefern, aus denen Säuren gebildet werden können. Die schmelzbaren Bestandtheile des Cutins sind meist unter 100° flüchtig. Die verschiedenen Verseifungsproducte geben auch verschiedenartige Säuren, woraus Verfasser schliesst, dass am Aufbau des Cutins verschiedene Säuren theilnehmen, welche er insgesammt „cutinformende Säuren" nennt. Durch Erwärmen in Glycerin bei 300° zersetzt sich die cuticularisirte Wand unter theilweiser Ausschmelzung. Die Cuticula unterscheidet sich in der Regel von den cuticularisirten Schichten durch grössere Resistenz gegenüber Kaliumhydroxyd wie gegenüber Erwärmen in Glycerin bei 300°. Die Frage nach der Identität von Verkorkung und Cuticularisirung glaubt Verfasser verneinen zu müssen, da in Entwickelung wie chemischer Zusammensetzung verkorkte und cuticularisirte Wand erheblich von einander abweichen. Die Korklamelle wird durch das Phellogen an der Innenseite der Zellwand gebildet, die Cuticula dagegen bei den Oberhautzellen an der Aussenwand. Die cuticularisirten Schichten beginnen sich unmittelbar unter der Cuticula zu bilden, so dass sie vom Zellinhalte durch Celluloselamellen getrennt sind. Während des ansehnlichen Flächenwachsthums der Cuticula und der Bildung der cuticularisirten Schichten muss also cutinbildender Stoff durch die Celluloselamellen hindurchgeführt werden, während die Korklamelle während ihrer Entwickelung in unmittelbarer Berührung mit dem Zellinhalte ist. Das Wachsthum der letzteren kann daher durch Apposition, das der ersteren durch Intussusception erklärt werden. Die an der Bildung des Cutins theilnehmenden Säuren sind denjenigen, welche bei der Bildung des Suberins eine Rolle spielen, nicht gleich, da sie sich Reagentien wie Lösungsmitteln gegenüber verschieden verhalten und auch verschiedene Schmelzpuncte haben. Die in der Korklamelle stets vorhandene Phellonsäure fehlt der Cuticula und den cuticularisirten Schichten; es ist überhaupt noch für keine einzige Säure festgestellt, dass sie in beiden Stoffen zugleich vorkäme. Cutin und Suberin besitzen indessen auch viele gemeinsame Eigenschaften. Beide müssen zunächst als Kombinationen verschiedener chemischer Stoffe betrachtet werden, unter denen schmelzbare wie unschmelzbare vorkommen, von denen beide Arten aber in der Regel auf eine oder die andere Weise durch Kaliumhydroxyd gelöst werden und hierbei Verseifungsproducte liefern, aus denen Säuren abgeschieden werden können. Gegenüber conc. Kalilauge, conc. Chromsäure und einem Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kali verhalten sich Cutin und

Suberin in gleicher Weise; durch Erwärmen in Glycerin werden beide bei 200 bis 300° zersetzt. Beide Stoffe sind endlich im Stande, ohne Cellulose Zellwand zu bauen; mit der Bildung von Cuticula wie der Korklamelle geht die Bildung von Falten und Runzeln Hand in Hand.

Ueber *Kautschuk in Sierra Leone* macht G. F. Scott Elliot[1]) folgende Mittheilungen. In Westafrika werden zwei Arten von Kautschuk gewonnen. Die eine kommt von den sog. „rubber-vines", welche wahrscheinlich Landolphia- oder Carpodinus-Arten sind, die andere von Ficus Vogelii und anderen Ficus-Arten. Die Benennungen der ersteren Art sind: Oro, Djengé, Furé und Gengé. Die Schlingsträucher, welche dieselben liefern, finden sich in Wäldern, die allerdings mit der Urbarmachung allmählich verschwinden. In anderen Gegenden ist zwar noch Urwald genug vorhanden, aber die fortwährenden Streitigkeiten unter den Eingeborenen verhindern das regelmässige Einsammeln, und sobald die Ruhe und Sicherheit im Lande wiederhergestellt sind, dürfte sich der Kautschukertrag mindestens vervierfachen. — Die anderen Kautschuk-Arten, deren Ursprung genau bekannt ist, kommen von den in einer Höhe von 1000—3500 Fuss auf trockenem Boden sehr häufigen Carpodinus-Arten und Landolphia florida. Das Kautschuk dieser Arten ist zwar nicht so gut, könnte aber durch bessere Extractionsmethoden sicherlich verbessert werden. — Die vom Verf. aufgefundenen Ficus-Arten wachsen in niedriger gelegenen Küstenlandschaften. Unter den eingesammelten 39 Arten werden sich wahrscheinlich verschiedene kautschukliefernde vorfinden.

Synthese des Kautschuks. Das Ausgangsmaterial bildet das Isopren, ein leicht flüchtiger, bei 36° siedender Kohlenwasserstoff von der Molekularformel: C_5H_8. Derselbe wurde zuerst aus dem Kautschuk durch Destillation erhalten und neuerdings auch durch mässiges Erhitzen von Terpentinöl und anderen Terpenen. Beim Zusammenbringen mit starken Säuren entstand ein dem Kautschuk ähnlicher zäher, elastischer Körper. Bei längerem Aufbewahren des Isoprens verwandelte sich die anfangs klare, leichtbewegliche Flüssigkeit in einen dickflüssigen Sirup, in welchem feste, gelbgefärbte Stücke von den Eigenschaften des Kautschuks enthalten waren. Tilden[2]) vermuthet, dass eine freiwillige Polymerisation, wahrscheinlich durch das Entstehen geringer Spuren von Essigsäure oder Ameisensäure diesen eigenthümlichen, dem Paragummi vollständig ähnlichen Körper hervorgebracht habe.

Ueber zwei *südamerikanische Kopale* berichtet Max Bottler[3]) folgendes: Die Sorte A bildet unförmige knollige, hie und da

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1205, 25. 2) Chem. News durch Era 1892, Vol. VIII, No. 4, 105; ausführliches Referat in Repertor. der Pharm. 1892, 58. 3) Zeitschr. f. Nahrungsm., Hyg. u. Waarenk. 1893, 1.

kantige, auch stalaktitähnliche, erbsen- bis wallnussgrosse Stücke — untermischt mit einer aus Sand, Rindenstückchen und zerriebenen Kopaltheilchen bestehenden Masse — mit gelblich- oder graulichweisser, dünner, kreidiger, theilweise abfärbender Verwitterungskruste. Die kantigen Stücke waren meist ohne Kruste, schwach weisslich bestäubt, durchscheinend bis durchsichtig von weingelber — manchmal auch bernsteingelber — Färbung. Bei der Waschung mit destillirtem Wasser war die wein- und bernsteingelbe Farbe der einzelnen Stücke deutlich zu erkennen. Spec. Gew. bei 15° C. 1,068. Schon bei 55° C. fing der Kopal zu schmelzen an, war bei 90° C. vollständig geschmolzen und wurde bei stärkerem Erhitzen, unter Entwickelung eines flüchtigen Kopalöles, blasig dünnflüssig. — Durch vollständige Verseifung mit Kalilauge im Autoclaven lässt sich eine gelbliche Harzseife erzeugen, die in Weingeist löslich ist. Aus ihrer wässerigen Lösung werden die Harzsäuren durch verdünnte Salzsäure in Form eines gelblich weissen Niederschlages gefällt, welcher nach dem Trocknen zu einem gelblich weissen Pulver zerrieben werden kann. — Die Kopalsorte B bildet unregelmässig knollige, manchmal kantige, hie und da rundliche, meist grössere kieselstein- bis über wallnussgrosse, hellweingelbe, seltener bernsteingelbe Stücke mit gelblichweisser erdiger, etwas abfärbender Kruste. Die einzelnen Stücke waren durchscheinend bis durchsichtig, auf der Bruchfläche glasglänzend. Spec. Gew. bei 15° C. = 1,070. Bei 58° C. fängt der Kopal zu schmelzen an und schmilzt vollständig bei 95° C. Bei längerem stärkeren Erhitzen bläht sich derselbe unter starker Blasenbildung auf, es entweicht Kopalöl, und schliesslich tritt unter Entwickelung eines üblen, gummiartigen Geruches Zersetzung ein. Bei den Lösungsversuchen im Autoclaven erzielte der Verf. im Ganzen befriedigende Resultate. Bei vollständiger Verseifung mit Kalilauge resultirt ein gelbliches Resinat, das sich in Weingeist auflöst. Aus der wässerigen Lösung des Resinats fällt verdünnte Salzsäure die Harzsäuren in Gestalt einer weissen flockigen Masse, die sich nach dem Trocknen zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. — Der Verf. hat ausserdem noch eine grosse Anzahl von Lösungsversuchen angestellt und sich weitere Berichte vorbehalten.

Ueber die *Art der Entstehung und über den Sitz der ätherischen Oele in den Blüthen* hat M. E. Mesnard[1]) Untersuchungen angestellt. Die Präparationsmethode des Verf. war folgende. Die Schnitte wurden in einen Tropfen Glycerin gebracht, welcher sich auf einem runden Deckgläschen befand. Das letztere dient, mit dem Object nach unten gewendet, zum Verschluss einer Kammer, welche auf dem Objectträger durch Ankitten eines Glasringes hergestellt wird. In dieser Kammer befindet sich ein zweiter kleinerer Ring, wodurch ein gürtelförmiger Raum entsteht, der zur Aufnahme von Reagentien dient. Durch diese Anordnung

1) Compt. rend. 1892, T. CXV, 892.

wird das Licht in der centralen Partie nicht modificirt. Der innere Ring ist ferner dazu bestimmt, Objecte zu tragen, welche einer längeren Einwirkung von Reagentien ausgesetzt werden sollen.

Das einzige Reagens, welches der Verf. anwendet, ist reine Salzsäure. Letztere giebt die Chlorwasserstoffsäure sehr leicht ab, welche dann von dem Glycerin begierig aufgenommen wird. Nach wenigen Augenblicken erscheinen dann die ätherischen Oele in Form sphärischer, goldgelber Tröpfchen, welche nach einiger Zeit verschwinden, indem sie gleichmässig vertheilt werden. Fette Oele zeigen dieses Verhalten niemals.

Der Verf. untersuchte Jasmin, Rose, Veilchen, Tuberose u. Orange.

Im Allgemeinen haben die Untersuchungen Folgendes ergeben:

1) Als Sitz der ätherischen Oele ist die Epidermis der Oberseite der Blumen und Kelchblätter anzusehen. Es findet sich auf beiden Seiten, wenn die Blüthenblätter vollständig in der Knospe verborgen sind.

2) Das Ausgangsproduct scheint in allen Fällen das Chlorophyll zu sein. Die Blumenblätter sind modificirte Blätter. Das Chlorophyll ist seinem ursprünglichen Zweck überhoben und verwandelt sich entweder in Tannin-Verbindungen oder in ätherische Oele.

3) Die Ausströmung des Blumenduftes findet erst dann statt, wenn das ätherische Oel vollständig frei von den Zwischenproducten ist, aus welchen es entstanden ist. Die Bildung desselben steht in umgekehrtem Verhältniss zu demjenigen des Tannins und des Pigmentes in den Blüthen. Blumen mit grünen Blumenblättern sind geruchlos, während solche mit weissen oder rothen Blumenblättern meistens einen sehr starken Geruch besitzen. Die Compositen, welche reich an Tannin sind, haben einen unangenehmen, cultivirter Flieder und Rosen einen äusserst angenehmen Geruch.

Ueber die *Bildung von Harzen und ätherischen Oelen im Pflanzenkörper;* von A. Tschirch[1]). Um einen Einblick in die Harzbildung im Pflanzenkörper zu erhalten, war es zuvörderst nöthig, den Begriff „Harz" chemisch zu definiren. Zu diesem Zweck schlug der Verfasser den Weg ein, die Verseifungszahl zu bestimmen. Diese, wenn auch unter gewissen Umständen äusserst langwierige Art der Untersuchung hat ergeben, dass in allen bisher untersuchten Fällen Ester oder Aether vorliegen. Als Producte der Verseifung wurden auf der einen Seite aromatische Säuren, namentlich Benzoesäure und Zimtsäure bezw. Alkohole (Umbelliferon), auf der anderen eine eigenthümliche Gruppe von Alkoholen erhalten, denen der Verf. den Namen Harzalkohole oder Resinole gegeben hat. Von denselben sind Folgende dargestellt worden: Benzoresinol $C_{16}H_{26}O_{12}$, Resinotannol $C_{18}H_{20}O_4$, Siaresinotannol $C_{12}H_{14}O_8$, Peruresinotannol $C_{18}H_{20}O_5$, Storesinol $C_{12}H_{19}O$, Galbaresinotannol $C_6H_{10}O$. So bildet im Harze der Sumatrabenzoe der Resinotannol — Zimt-

1) Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Bot. XXV, 3, 1893.

säureester, im Harze der Siambenzoe der Siaresinotannol — Benzoesäureester den Hauptbestandtheil. Daneben findet sich in der Sumatrabenzoe der Zimtsäureester des Benzoresinols, in der Siambenzoe der Benzoesäureester des Benzoresinols.

Das Storaxharz enthält (neben freiem Storesinol) den Zimtsäureester dieses Alkohols. Im Handelsstorax ist der Ester in Folge Behandlung der Rinde mit kochendem Wasser grösstentheils verseift. Das Perubalsamharz besteht hauptsächlich aus dem Zimtsäureester des Peruresinotannols und das Tolubalsamharz aus dem Zimtsäureester des Toluresinotannols. Im Galbanumharz liegt der Umbelliferaäther des Galbaresinotannols vor. — Alle durch die Endung tannol gekennzeichneten Alkohole geben Gerbstoffreaction. Die Harzalkohole geben mit aromatischen Säuren harzartige Ester, die sich ihrem ganzen Verhalten nach als identisch mit den in den Harzen natürlich vorkommenden erwiesen. Diese Harzester werden als Resine bezeichnet. Weitere Versuche über ätherische Oele lehrten, dass der Hauptbestandtheil sowohl vieler Harze wie vieler ätherischer Oele Ester oder Aether von Harzalkoholen bz. Oelalkoholen sind. Die lebende Pflanzenzelle ist also mit der Fähigkeit ausgestattet, Ester zu bilden, und es lag nun nahe, ferner festzustellen, welche Stoffe der Pflanzenzelle an der Harzbildung betheiligt sind. In den schizogenen Gängen ist entgegen der früheren Auffassung, das Secernirungsepithel gänzlich sekretfrei und nur dazu da, die resinogenen Substanzen nach dem Kanale hin abzuscheiden. Die eigentliche Harzbildung erfolgt in der stark gequollenen äusseren, gegen den Kanal gerichteten Wand der Secernirungszellen. Dieser Wand ist eine mehr oder weniger breite Schleimmasse aufgelagert, die gegen die Kanalmitte hin durch ein zartes, gegen Schwefelsäure und Schultze'sche Flüssigkeit resistentes, in Chromsäure lösliches Grenzhäutchen, die „innere Haut" abgeschlossen wird. Diese Schleimmembran, die alle Reactionen echter Schleime giebt, ist die eigentliche „resinogene Schicht", in ihr findet die Harzbildung statt. Im typischen Falle der schizogenen Kanäle bleibt das Secernirungsepithel dauernd erhalten, dagegen erleidet dasselbe in den zur Gruppe der Terebinthineen gehörenden Familien der Rutaceae, Burseraceae und Anacardiaceae eine eigenthümliche Veränderung, welche zur Bildung der erst neuerdings vom Verf. beschriebenen schizolysigenen Kanäle führt. Der schizogene Kanal erweitert sich lysigen. Bei der Oelbildung in diesen schizolysigenen Gängen treten oft als intermediäres Product, bevor sich Oel nachweisen lässt, kleine, in Alkohol unlösliche Körner auf. In ähnlicher Weise dürfte sich auch bei den Oelzellen, den Oeldrüsen der Labiaten, Compositen, und Cannabineen, den Drüsenflecken der Fruchtscheidewände von Capsicum annuum sowie allen extrafloralen Nektarien eine Membranparthie bei der Oelbildung betheiligen. Auch bei den, in die Intercellularen hineinragenden Sekretdrüsen der Blattbasen von Aspidium Filix mas scheint Aehnliches stattzufinden. Bezüglich der Umbildung derartiger

Schleimmembranen müssen Zwischenglieder angenommen werden. Als solche werden von dem Verf. Phloroglucin und die Resinotannole genannt, so dass mit grosser Wahrscheinlichkeit enge Beziehungen zwischen Harzen und Gerbstoffen angenommen werden müssen. S. auch Nachtrag.

Bemerkungen über einige ätherische und Medicinalöle; von P. L. Simmonds [1]) (Fortsetzung; siehe Jahresber. 1892, 27). Polang-Oel oder Capala-Oel, ein fettes Oel aus den Samenkernen von Rottlera tinctoria. Dasselbe wirkt abführend. Es wird zu Brennzwecken und zur Verfälschung anderer Oele verwendet. Calophyllum Inophyllum liefert in Indien aus den Samen eine grosse Menge fetten Oeles, welches in Indien unter dem Namen Tamann-Oel oder Poonseed-Oil bekannt ist und zur Herstellung von Seifen, zum Brennen sowie zur Darstellung von Linimenten dient. Die Samen von Pongamia glabra Vent. liefern ein rothbraunes fettes Oel, das Poongay-Oil, welches hauptsächlich in der Veterinärpraxis bei Hautleiden Verwendung findet. Das Poorana Oil von Sarcostigma Kleenii W & A. wird bei rheumatischen Leiden verwendet. Portia-Nuss-Oel, ein rothes, dickliches Oel, wird aus den Samen von Thespesia populnea erhalten und bei Hautleiden verwendet. Aus den Blättern von Prostanthera Lasianthos Lab. et P. rotundifolia wird ein ätherisches Oel von pfefferminzähnlichem Geruch und Geschmack gewonnen. Rhodium-Oel wird aus den Stengeln von Convolvolus scoparius L. u. C. floridus auf den Canarischen Inseln gewonnen und wird zur Verfälschung von Rosenöl verwendet. Wrightia antidysenterica Br. enthält in den Samen ein scharlachrothes Oel, welches von hoher arzneilicher Wirkung sein soll. Das Sagapenharz liefert bei der Destillation mit Wasser ein hellgelbes ätherisches Oel von unangenehmem Geruch und Geschmack. Die Samen von Hura crepitans Lin. enthalten ein Oel, welches brechenerregend wirkt. Atherosperma moschata liefert das australische Sassafras-Oel. 100 Pfund Rinde geben 18½ Unzen Oel. Das Sesamöl bildet einen der wichtigsten Handelsartikel Indiens und wird nur noch von dem Cocosnussöl übertroffen. 80000—90000 Gallonen des Oeles werden jährlich unter dem Namen Til oder Jinjili-Oel exportirt; dazu kommen noch 2—3000000 cwts Sesamumsamen, welche hauptsächlich nach Frankreich gehen. In Indien wird es nicht überall als Nahrungsmittel verwendet, so ist in West Burdwan das Mohwa-Oel (Bassia latifolia) und das Sargoja- und Kusumöl (Carthamus tinctorius) in Gebrauch. Die Samen von Sapindus Saponaria L enthalten ein fettes, halbfestes Oel, welches medicinisch verwendet wird. Lindera Benzoin Blume (Spicewood) enthält in der Rinde 0,43 % eines dem Wintergreen-Oel ähnlichen und in den Beeren 5 % eines kampherartig riechenden Oeles. Nardostachys Jatamansi liefert ein wohlriechendes ätherisches

1) Bullet. of Pharm. 1893, 204.

Oel. Euphorbia Lathyris L enthält in den Samen 40 % eines stark abführend wirkenden Oeles. Das Oel von Melia Azadarechata L. wird in Indien gegen Lepra verwendet. Bei Oleum Terebinthinae giebt der Verf. folgende Zahlen an: In England wurden importirt

Im Jahre 1850—1860	130,000	cwt	=	218,988	Lstrl.
„ „ 1860—1870	89,178	„	=	134,027	„
„ „ 1870—1880	271,699	„	=	378,838	„
„ „ 1880—1890	424,453	„	=	644,886	„

Eperua falcata liefert das Wallabaöl. Zieria lanceolata B. Br. enthält in den Blättern ein hellgelbes ätherisches Oel von dem Geruch der Raute. Das Oel von Zizyphus orthocanthus Dec. wird in Marokko als Parfum verwendet.

Analyse chlorophyllhaltiger Auszüge; über Chlorophyllan. Untersuchungen frischer Pflanzen werden meist ausgeführt, um auf Substanzen bestimmter chemischer Körperklassen, sei es Alkaloïd, Glykosid etc., zu prüfen, ohne Berücksichtigung anderer Verbindungen. A. Etard[1]) giebt eine Methode an, eine möglichst umfassende Analyse der Pflanzenbestandtheile auszuführen, welche von Schwefelkohlenstoff (A) und sodann von Aether (B) extrahirt werden.

Es werden mindestens 4 kg getrockneter Pflanze zuerst mit Schwefelkohlenstoff (A), sodann mit Aether (B) erschöpft. A, eine wachsartige grüne Masse nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs, wird mit kaltem Alkohol geknetet und gewaschen, bis sich erneute Portionen Alkohol nicht mehr färben.

A. I. Der Rückstand (I) ist von grünlicher Farbe und besteht aus Kohlenwasserstoffen, hochmolekularen Alkoholen, Glykolen und Glykosiden; er kann, in Essigäther oder Benzin gelöst, mit Thierkohle entfärbt werden. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet, mit 2 %iger Kalilauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung enthält

II. Alkaloïde, Alkohole, Glykole und Chlorophyll; die Kalilauge enthält, und werden nach Zusatz von überschüssiger Säure mit Aether ausgeschüttelt:

III. gesättigte und ungesättigte Fettsäuren.

B. Nachdem die Pflanzen mit Schwefelkohlenstoff erschöpft sind, werden sie mit Alkohol ausgekocht; der Rückstand dieses Auszuges nach dem Abdestilliren des Alkohols stellt eine Masse von Honigkonsistenz dar; er wird mit wenig kaltem Alkohol geknetet und gewaschen unter Zusatz von Glaspulver. Das Ungelöste wird mit Aether behandelt.

IV. in kaltem Alkohol und in Aether unlöslich: chlorophyllfreie braune Masse.

V. in kaltem Alkohol unlöslich, durch Aether gelöst: chlorophyllartige Substanzen; der in kaltem Alkohol gelöste

1) Compt. rend. 114, 1116—1118.

Antheil wird mit Aether extrahirt nach dem Abdestilliren des Alkohols; hierbei geht in Lösung:

VI. Chlorophyll — ungelöst bleiben:

VII. Extractivstoffe, zumal stickstoffhaltige, in beinahe farblosem Zustande.

Zur Untersuchung des Chlorophylls eignet sich besonders der unter VI. angegebene Theil des Pflanzenextractes. Verfasser hat das Chlorophyll von 20 verschiedenen Pflanzen untersucht und weist nach, dass das Chlorophyllan Hoppe-Seyler's (wahrscheinlich identisch mit Pringheim's Hypochlorin (nach Tschirsch) kein einheitlicher, chemisch charakterisirter Körper ist. Löst man nämlich sog. Chlorophyllan in Essigsäure, so gelingt es leicht, vermittelst Thierkohle die Lösung zu entfärben. Beim Verdunsten des Filtrats erhält man farblose Krystalle von der Form der Chlorophyllankrystalle. Die grüne Färbung ist somit nicht den Krystallen, sondern einem anhängenden Farbstoffe eigen.

B. Arzneischatz des Pflanzenreichs.

Abietaceae.

Sequoia. An den westlichen Abhängen der Hochgebirge Californiens findet sich noch eine Anzahl jener Riesen der Pflanzenwelt, welche den Namen *Mammuthbäume* tragen und infolge des Raubsystems im Aussterben begriffen sind. Fr. Hoffmann[1]) macht über diese Bäume folgende Mittheilungen: Sequoia gigantea erreicht nahezu eine Höhe von 350 Fuss und einen Durchmesser von ca. 40 Fuss. S. sempervirens (redwood Mammuth) besitzt geringere Dimensionen, findet sich dagegen häufiger. Eigene Bestände von Sequoias giebt es nirgends, die Redwood Sequoia findet sich in Californien in Nadelholzbeständen auf Höhe von über 4000 Fuss häufig; die S. gigantea seltener. Das Alter dieser Riesenbäume wurde früher auf 5000 Jahre geschätzt, dürfte aber nach neueren Forschungen den Anfang der christlichen Zeitrechnung nicht übertreffen. Kein anderer Waldbaum ist so holzergiebig, wie die Sequoias. So giebt die Redwood Sequoia im Durschnitt 75,000 Quadrat-Fuss Bretter, die S. gigantea sogar 3—400,000 Quadrat-Fuss. Der im Jahre 1880 zum letzten Male, und zwar nach dem Kubikgehalt an Bretten abgeschätzte Bestand an S. sempervirens betrug im Ganzen 25,825,000,000 Kubik-Fuss. Eine Statistik über die S. gigantea existirt nicht. Dieser Baum findet sich nur in wenigen Beständen und vereinzelt und scheint noch am meisten in den Hochgebirgswäldern von Caveleras nördlich von dem Yosemite-Thal und von Mariposa und Tulare südlich von demselben in den Grafschaften Fresno und Tulare vorzukommen. Das Fällen dieser Bäume hat der Verf. in zwei in-

1) Pharm. Rundsch. New-York 1893, 13.

structiven Photographien veranschaulicht. Eine wochenlange Arbeit mit Axt, Säge und Dynamit ist erforderlich, um diese Waldriesen zu stürzen und ebenso beschwerlich ist der Transport der Stammtheile. In dem sog. Sequoia-Park ist eine Anzahl Bäume in den Schutz der Vereinigten Staaten genommen worden, welche wohl in absehbarer Zeit die letzten ihres Stammes sein werden.

Algae.

Die Pflanzen des Meeres; von E. M. Holmes[1]). Der Verf. beabsichtigt in diesem Aufsatze eine Schilderung der Fortschritte in der Kenntniss der arzneilich und als Nahrungsmittel verwendeten Kryptogamen, welche im Salzwasser vorkommen, zu geben. Von den medicinisch verwendeten sind am besten bekannt die Fucus-Arten. Am häufigsten kommen vor: Fucus canaliculatus, ceranoides, platycarpus, vesiculosus, nodosus und serratus, seltener sind Fucus anceps und distichus (Irland und Schottland). Der Handelsname der Fucus-Arten ist wrack in England und Schottland, vraic in Jersey, vareck oder varec in Frankreich. Die Wachsthumsenergie ist eine sehr bedeutende. So berichtet Stanford, dass während eines Sommers aus einer einzigen Meeresbucht 10,000 Tonnen Warek zur Kelp-Bereitung herausgeholt wurden. Man rechnet auf 100 Tonnen Kraut ca. 5 Tonnen Kelp = 2,5 Tonnen löslicher Salze. Die Bucht würde also während eines einzigen Sommers nicht weniger als 250 Tonnen Salze geliefert haben, woraus hervorgeht, dass die Mineralstoffe absorbirende Kraft der Fucus-Arten eine ungeheure ist. Die Menge der aufgespeicherten Stoffe ist bei den einzelnen Arten verschieden und ist ausserdem von äusseren, noch nicht näher erforschten Bedingungen abhängig. Nach Stanford enthielten

Fucus vesiculosus, bladder wrack	0,665	Jod per Tonne in lbs
„ nodosus, knobbed wrack .	1,282	„ „ „ „ „
„ serratus, black wrack . .	1,887	„ „ „ „ „
Himanthalia lorea	1,998	„ „ „ „ „
Chonda Filum	2,688	„ „ „ „ „
Halidrys siliquosa	4,773	„ „ „ „ „
Chordaria flagelliformis	6,298	„ „ „ „ „

Von den Laminaria-Arten (oarweeds) sind folgende die wichtigsten: L. hyperborea, Fosl. (L. digitata, Lyngb) L. digitata Edm. (L. stenophylla, J. Ag) L. saccharina Lamx, L. hieroglyphica (J. Ag), Saccorhiza bulbosa, De la Pyl (L. bulbosa, Lamx). Die Handelsbezeichnung ist „tangle“. Namentlich die beiden ersten dienen wegen ihres Reichthums an Jod zur Bereitung des „Kelp“, die dritte zur Herstellung von Leberthranemulsionen und die vierte und fünfte haben nur botanisches Interesse. Bemerkenswerth ist die Entdeckung Buffhams der plurilocularen Sporangien. Der Gehalt an Jod schwankt in den verschiedenen Arten. So enthält Laminaria digitata Edm. im

1) Pharm. Journ. Transact. 1993 No. 1184, 735.

Laube	10,702	lbs	per	Tonne
Stamme	9,021	„	„	„

L. hyperborea, Fsl.

im Laube	6,599	lbs	per	Tonne
„ Stamme	10,158	„	„	„
Saccharina	6,258	„	„	„
Saccorhiza bulbosa De la Pyl .	4,403	„	„	„

Seewasser enthält nur 1 Theil Jod in 291,000,000 Theilen, L. digitata dagegen 1 : 250 und andere Meerespflanzen wie Chondrus crispus nur ganz geringe Spuren oder gar kein Jod. Der Schleim der Laminaria-Arten besteht aus dem Magnesium- und Natriumsalz der Alginicinsäure. Beim Abdampfen zur Trockne wird der Schleim in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien. Aus der getrockneten Laminaria entzieht kaltes Wasser 33 % löslicher Stoffe, welche zu 20 % aus Salzen und zu 80 % aus Dextrin, Extractivstoffen und Mannit bestehen. Die in Wasser unlöslichen Antheile sind zum grössten Theile Alginicinsäure, welche mit Natriumcarbonat behandelt, das Natriumalginat liefern, dessen 2 %ige Lösung noch vollständig dicke und klebrige Beschaffenheit besitzt und dessen 5 %ige Lösung fast fest ist. Die Alginicinsäure ist durch Erhitzen nicht koagulirbar, gelatinirt nicht beim Abkühlen, kann durch Tannin nicht gefällt werden und wird durch Jod nicht blau gefärbt. Sie giebt Niederschläge mit alkalischen Erden, ausgenommen Magnesia, und wird wie Gelatine beim Behandeln mit Kaliumdichromat und unter der Einwirkung des Lichtes unlöslich. Durch Einwirkung von Ammoniak oder Borax entsteht eine dem Schellack ähnliche Substanz. Schwefelsäure fällt die Alginicinsäure aus der ursprünglichen wässerigen Lösung in Form von Flocken, aus welchen durch Bleichen, Waschen und Behandeln mit hydraulischen Pressen ein fester, weisser und gut polirbarer Körper erhalten werden kann. — Die Verwendung des Laminariaschleimes zur Herstellung von Leberthranemulsionen in eleganter Form ist zuerst von Wheeler vorgeschlagen worden.

Als Nahrungsmittel werden eine grosse Menge von Meeresalgen verwendet. An den Küsten Grossbritanniens werden gesammelt: Porphyra laciniata (laver), Rhodymenia palmata (dulse), Alaria esculenta (murlins). Ungeheure Mengen essbarer Algen werden in China und Japan als Nahrungsmittel verwendet. Von diesen Arten sind bestimmt: Porphyra laciniata, Laminaria Japonica, Glocopeltis tenax und Ulva lactuca. Eine grosse Anzahl ist bisher noch nicht identificirt worden. Die Porphyra laciniata wird sogar in grossen Mengen cultivirt. — In anderen Ländern werden noch gesammelt: Euchema speciosum und spinosum, Chondrus crispus, Gracilaria lichenoides. Die Beschaffenheit der Gallerte schwankt in den einzelnen Arten, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

1000 Theile Wasser erfordern zum Gelatiniren:

			Schmelzpunct:
von Gelidium corneum	8	Theile	— 32,2° C.
Gelose	4	"	— 32,2° C.
Chondrus crispus	30	"	— 26,6° C.
Carragheenin	30	"	— 21,1° C.
Euchema spinosum	60	"	— 32,2° C.
Hausenblase	32	"	— 21,1° C.
Gelatine	32	"	— 21,1° C.

Der Carragheenschleim schmilzt am leichtesten im Munde, hat aber die unangenehme Eigenschaft sich schlecht zu halten. Die Gallerte von Gelidium spinosum gelatinisirt die grösste Menge Wasser. Sie wird in Frankreich unter dem Namen „thao“ zum Zurichten von Seide angewendet. Ebenso wird es bei der Fabrication von Kaliko und ähnlichen Stoffen verwendet. Die Gallerten japanischer Algen werden nicht selten zur Fabrikation von Fruchtgallerten verwendet. Man erkennt dieselben sehr leicht durch die mikroskopische Untersuchung, da sie eine Seewasserdiatomacee, Arachnoidiscus Ehrenbergii enthalten, welche in einer echten französischen Fruchtgallerte natürlich nicht vorhanden ist. — Gracilaria lichenoides ist besser bekannt als Fucus amylaceus, Ceylon- oder Jaffna-Moos. Es enthält 54,5 % Schleim, 15 % Stärke, 4½ % Gummi und 7,5 % Salze. Nach dem Erschöpfen mit kaltem Wasser erhält man mit heissem noch einem gelatineartigen Körper, welcher indessen von der Gelose verschieden ist. Von anderen Algen ist noch zu untersuchen das Vorkommen von Stärke oder Gelatine in Gracilaria confervoides, Almfeltia plicata etc., der Werth als Dünger verschiedener Species, die Natur des stechenden Geruches von Monospora pedicellata, Griffithsia corallina, Spondylothamnion multifidum etc., die Ursache des schnellen Verfalles beim Herausnehmen aus dem Meereswasser bei verschiedenen Desmareticeen, und die Natur der Zersetzungsproducte, welche bei dem Zusammenbringen mit anderen Algen entstehen. Ferner das scharfe Princip von Laurencia pinnatifida. Von physiologischem Interesse wäre die Untersuchung der Gallen von Cystoclonium, Chondrus etc. Auch die botanische Abstammung einer grossen Anzahl von Algen ist noch festzustellen.

Alismaceae.

Echinodorus macrophyllus Mich., eine in den brasilianischen Staaten Espirito Santo, Minas und Rio Janeiro als Lederhut bezeichnete Pflanze gilt, wie Th. Peckolt[1]) mittheilt, als diuretisch (Dekokt des knolligen Wurzelstockes), während von mehreren Arten *Alisma* (A. floribundum Seub., A. palaefolium Kth.) und Sagittaria (S. rhombifolia Cham.) die Blätter zu adstringirenden Bädern, Waschungen und Einspritzungen und frisch als Volksmittel bei

1) Pharm. Rundsch. New-York 1893, 136.

Rheumatismus dienen. Die Blätter dienen auch zum Schwarzfärben von Zeugen.

Amaryllidaceae.

Einige interessante *Nutzpflanzen Brasiliens aus der Familie der Amaryllidaceen* bespricht Th. Peckolt[1]). Von diesen gehören bestimmt viele zu den nach Art der Fingerhutglykoside wirkenden Herzgiften und sind deshalb in der That als Diuretica brauchbar, als welche man sie in Brasilien verwendet. Hierher gehört die in den Wäldern der Provinzen Rio Janeiro, Minas und Espirito Santo wachsende schöne Zwiebelpflanze Griffinia hyacinthina Ker., die ihrer Schönheit wegen viel in Gärten gezogen wird, und deren häutige, weisse, eirunde Zwiebel, in ihrer Grösse der gewöhnlichen Zwiebel ähnlich, mit Milch aufgekocht als Diureticum und Drasticum beim Volke in Ansehen steht. Sie hat flache, eiförmige, kurz zugespitzte Blätter und eine Dolde von 6—8 grossen, trichterförmigen, geruchlosen, blauen Blumen. Ganz zu demselben Zwecke dient die in den Tropenzonen bis zum Aequator einheimische Amaryllis reginae L. Die grosse saftreiche, mit grünlich brauner Haut bekleidete, innen weisse Zwiebel gilt für sehr starkwirkend, so dass man ihren Saft nur zu 3—5 Tropfen bei Wassersucht gebraucht. Auch sollen die Indianer in Amazonas den Saft als Pfeilgift benutzen. Diese Amaryllisart ist durch ihre bis 1½ m langen und 4 cm breiten rinnenförmigen Blätter und nickende, glockenförmige, karminrothe, zu 2—4 zusammenstehende Blüthen ausgezeichnet. Für starke Gifte gelten auch A. fulgida Ker. und A. principis Salm Dyk. Die erste wächst auf dem Camposgebiet von S. Paulo und hat tiefgrüne Blätter und glänzend gelbe Blumen; ihre wallnussgrosse Zwiebel soll getrocknet schon zu 0,5 g tödtlich sein und ihr Saft in wiederholten kleinen Gaben Abortus erzeugen. Der Saft von A. principis (mit purpurrothen Blüthen) gilt in der Dosis von einem Theelöffel als energisch wirkendes Brech- und Abführmittel und wird vom Volke zu 3—4 Tropfen einige Male täglich bei Gelbsucht benutzt. Von A. vittata L'Hérit. der Urwälder der nördlichen und östlichen Staaten, mit weissen, hellscharlachroth gestreiften Blumen, dient die Zwiebel als Ersatz der Scilla und besonders als Specificum gegen Asthma. Als energisches Diureticum, das in grösseren Gaben drastisch und emetisch wirkt, gilt auch die apfelgrosse, runde, aussen rothbraune Zwiebel von Sancratium guianense Ker. (mit milchweissen Blüthen). Ein daraus bereitetes Extract wird zu 0,1 gegen Bronchialkatarrh benutzt. Eine eigene Stellung in pharmakologischer Hinsicht scheint die in allen tropischen Staaten Brasiliens einheimische Amaryllidee Crinum scabrum Sims. einzunehmen, indem der Saft der kindskopfgrossen, aussen mit rothbrauner Haut bekleideten, innen weissgelblichen Zwiebel auf

1) Pharm. Rundsch. New-York 1898, 134.

von der Oberhaut entblösten Körperstellen kaustisch wirkt. Auch diese Amaryllidee wird als Diureticum benutzt.

Narcissus orientalis, die sog. chinesische Lilie, welche von den Chinesen als Luxuspflanze in die Vereinigten Staaten eingeführt worden ist, ist im östlichen Asien heimisch. L. Robechek[1]) hat in den Knollen dieser Pflanze neben 52 % Wasser, 3 % Asche, 9,5 % Pflanzenschleim, 3 % Zucker, 7 % Lignin, 16 % Cellulose und geringen Mengen von Harz und Pectin auch ein Alkaloïd und ein Glykosid nachgewiesen. Das Glykosid wurde durch Behandlung des alkoholischen Auszugs der Knollen mit angesäuerten Wasser und Schütteln der angesäuerten filtrirten Lösung mit Chloroform-Aethermischung erhalten. Es verbleibt beim Abdampfen der Aether-Alkohollösung in krystallinischer Form; beim Kochen des Glykosides mit Fehling'scher Lösung wird diese reducirt, auf Schwefelsäurezusatz tritt in der Lösung des Glykosides Braunfärbung, auf Zufügen von Salpetersäure Gelbfärbung auf. Das Alkaloïd wird aus der vom Glykosid befreiten, angesäuerten Lösung erhalten, indem man diese mit Natronlauge alkalisch macht und dann mit Chloroform ausschüttelt. Beim Verdampfen des letzteren verbleibt das Alkaloïd in nadelförmigen Krystallen, welche auf Platinblech erhitzt, unter schöner Rothfärbung schmelzen und sich dann vollkommen verflüchtigen. Die angesäuerte Lösung dieses Körpers giebt mit den meisten Alkaloïdreagentien Fällungen. Die Menge des vorhandenen Alkaloïds ist sehr gering, sie beträgt in den feuchten Knollen 0,02 %, während das Glykosid darin zu 0,2% vorhanden ist. In trockenen Zwiebeln findet sich weniger Alkaloïd als in frischen.

Anacardiaceae.

Anacardium occidentale L. Von dieser Pflanze existiren nach Mittheilungen von Th. Peckolt[2]) in Brasilien 2 Varietäten. Diejenige mit hellgelber Fruchtschale wird caju branco, diejenige mit röthlicher Fruchtschale caju vermelho genannt. Die Bäume erreichen eine Höhe von 12 Metern und sind mit grauer Rinde bedeckt. Die Blätter sind verkehrt eiförmig, an der Spitze breit abgerundet, an der Basis sich verengend. Die jungen Blätter sind roth gefärbt. Der Blüthenstiel verdickt sich bis zur Grösse eines Hühner- bis Gänseeies, oben inmitten der concaven Fläche sitzt die nierenförmige graubräunliche, dickschalige Nuss. Die Bäume tragen schon nach 3 Jahren Früchte und sollen noch bis zum Alter von 100 Jahren ertragfähig sein. Aus den Früchten bereiten die Indianer ein berauschendes Getränk und eine wohlschmeckende Limonade. Der Fruchtsaft wird als bewährtes Heilmittel bei einer grossen Anzahl von Krankheiten angewendet. Die Nuss enthält einen wohlschmeckenden Kern, welcher sorgfältig von der Schalenhülle entfernt werden muss, weil die Schale

1) Am. Journ. of Pharm. 1893, 369. 2) Zeitschr. des allg. österr. Apoth.-V. 1893. No. 19, 20, 21 u. 22.

in ihren Zwischenräumen eine braune, dickflüssige, auf der Haut stark ätzende Substanz enthält. Derselbe bildet eine gesuchte Delicatesse der Brasilianer und wird auf die mannigfaltigste Weise zu Speisen und Süssigkeiten benutzt, als Leckerbissen die Mandel übertreffend. Das Decoct der Rinde gilt als Specificum gegen Diabetes. Die aromatischen Blätter des Baumes sind ein vielfach benutztes Volksmittel und dienen namentlich als Adstringens bei Blutungen, Leucorrhoea etc. Das Decoct der Nüsse und der Rinde dient auch zum Schwarzfärben. Bei Verwundung des Stammes, besonders in den kalten Monaten Juli bis September, entquillt dem Baume in geringer Menge eine Flüssigkeit, welche zu einer dem arabischen Gummi ähnlichen bräunlichen Masse erstarrt und Gomma de caju genannt und gleichfalls arzneilich verwendet wird. Die chemische Untersuchung der Früchte (ohne Samen) gab folgende Resultate: Wasser 82 %, Eiweiss 0,15, Fett 0,26, Harzsäure 0,84, Pectinstoffe 0,72, Zucker 4,4, freie Säure 0,33, Gallussäure 0,06, Weinsteinsäure 0,08, Citronensäure 0,013, Aepfelsäure 0,06, Extractivstoffe 0,19, Schleim etc. 4,6, Asche 0,11. Das Fett ist hellgelb von mildem Geschmack und besitzt den eigenthümlichen Cajugeruch. Die Cajunüsse sind glatt, glänzend, dunkelbleifarben, nierenförmig und ca. 3 cm lang. Der Raum zwischen Epi- und Endocarp ist in hartschalige Alveolen abgetheilt, welche mit einer dickflüssigen, harzig-öligen, geruchlosen, styptischen, stark ätzend schmeckenden Substanz gefüllt sind. Eine Nuss wiegt im Mittel 6,1 g, hat 30,4 % Kern und 69,6 % Schale. Die Schale enthielt 8,0 % Wasser, 3,8 Cardol, 2,1 Anacardsäure, 12,8 α-Harzsäure, 4,2 β-Harzsäure, 3,1 γ-Harzsäure, 0,54 Gallussäure, 0,8 Anacardgerbsäure, 0,55 Extractivstoffe, 12,6 Schleim etc., 2,4 Asche.

Der Samenkern wird amendoa de caju genannt, ist nierenförmig mit einer weiss und bräunlich roth gefleckten, feinen lederartigen Samenhaut bekleidet, von angenehmem Mandelgeschmack. In 1000 g reifen Kernen mit Samenhaut wurden gefunden: Wasser 75, fettes dünnflüssiges Oel 3,62; braunes fettes Oel 8,93; feste Fettsäure 5,066, Harzsäure 15,20, Glykose 31, Extractivstoffe, Gerbsäure etc. 19,43, Albuminoïde, Schleim etc. 57,67, Asche 35 g.

Die frischen Blätter haben einen schwach aromatischen Geruch. Mit Wasserdampf destillirt erhält man aus denselben ein weissgelbliches Stearopten von aromatischem, etwas terpenthinähnlichem Geruch und scharf brennendem Geschmack. In 1000 g frischer Blätter wurden gefunden: Wasser 527,5, äth. Oel 0,0189, Fett 5,956, Wachs 0,716, α-Harzsäure 3,176, β-Harzsäure 3,653, γ-Harzsäure 18,861, Gallussäure 1,0, Gerbsäure 32,956, Chlorophyll, Schleim etc. 13,9, Asche 31,0 g.

Die Blüthen haben einen schwachen, doch aromatischen Geruch. In 100 g frischer Blüthen wurden gefunden: Wasser 56, wachsartige Substanz 0,055, fettes Oel 0,25, Fett 1,4, α-Harzsäure 0,75, β-Harzsäure 3,28, Gallussäure 3,705, Anacardgerbsäure 7,62, zuckerhaltiger Extractivstoff etc. 9,96, Schleim etc. 10,1, Asche 4,6 g.

In 1000 g lufttrockener Rinde wurden gefunden: Wasser 60,0, Fett 3,484, α-Harz 0,516, β-Harz 1,012, γ-Harz 2,66, δ-Harz 36,564, amorphes Harz 0,37, Weichharz 39,4, Gallussäure: Spuren, Gerbsäure 0,495, Extractivstoff 98,96, Extract etc. 163,020, Asche 47,5 g.

In den kalten Monaten Juni bis September entquillt den älteren Bäumen bei Verwundung ein dem arabischen Gummi ähnliches Product, welches im Handel als Gomma de caju, Gummi Kadschû, bezeichnet wird. Dasselbe bildet harte, zerbrechliche, aussen kaum bemerkbar gestreifte, innen spärlich mit Luftblasen durchzogene, mehr oder weniger transparente, im durchscheinenden Lichte schwach irisirende, gelb-bräunliche, traubige und mehr oder weniger lange und dicke, stalaktitenförmige Stücke, die getrocknet leicht pulversirbar sind und ein weissbräunliches Pulver geben, welches in Wasser ebenso löslich ist wie arabisches Gummi.

In 100 g Gummi wurden gefunden: Feuchtigkeit 12,5, α-Harzsäure 0,039, β-Harzsäure 0,296, Zucker 0,236, Extractivstoff 0,7, Arabin 82,2, Asche 2,5, Rinde 1,4 g.

Das *Cajugummi* bildet nach Th. Peckolt[1]) harte, zerbrechliche, aussen kaum merklich gestreifte, innen spärlich mit Luftblasen durchsetzte, mehr oder weniger transparente, im durchscheinenden Lichte schwach irisirende, gelbbräunliche, traubige stalaktitenförmige Stücke, welche sich leicht zu einem weissbräunlichen Pulver zerreiben lassen, das im Wasser ebenso löslich ist wie arabisches Gummi. Eine Probe enthielt 12,5 % Feuchtigkeit und 2,5 % Asche, wovon 25,5 % Kalk ist. Es löst sich zu 98,6 % und hinterlässt 1,4 % Rindensubstanz. Die 10 %ige wässerige Lösung war neutral, wurde durch absoluten Alkohol weiss gefärbt, durch kieselsaures Kali verdickt und schwach getrübt, durch Boraxlösung verdickt, aber nicht coagulirt. Mit Kupfersulfatlösung entsteht daraus eine dunkelblaue Masse, welche beim Sieden Spuren von rothem Kupferoxydul ausscheidet, wobei die Flüssigkeit schwarzbraun gefärbt ist. Mit Eisenchlorid wird die Lösung dickflüssig, ohne zu coaguliren; mit Ferrosulfat entsteht keine Reaction, ebenso mit Bleiessig; mit Quecksilberoxydulnitrat entsteht Trübung, nach 12 Stunden bildet sich ein dickflüssiges, schwach milchartiges Fluidum. Weiter wurden darin gefunden 82,2 % Arabin, 0,7 % Extractivstoffe, 0,236 % Zucker, 0,039 % α-Harzsäure und 0,296 % β-Harzsäure; die beiden letzteren sind denen in der Rinde ziemlich ähnlich. Diese und der braune Extractivstoff sind die Ursache der Färbung des Gummis. Bassorin, welches von Trommsdorff darin zu 4,8 % gefunden wurde, ist nach Peckolt nicht vorhanden.

Rhus Coriaria. Ueber *Sumach* machte W. Eitner[2]) folgende Mittheilungen: Die Blätter des sicilianischen Sumachs haben ihren höchsten Gerbstoffgehalt, wenn dieselben vollständig entwickelt

---

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 501. 2) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuch., Hyg. u. Waarenk. 1893, 23.

sind. Dasselbe wurde vorerst am virginischen und bosnischen Sumach nachgewiesen. In entsprechender Reife geernteter Sumach gerbt hell. Zu spät gesammelter Sumach enthält Quercitrin; daher die Gelbfärbung. Ueberreife Blätter sind gelblichbraun oder braun. Diese Farbe entsteht, wenn junge Blätter feucht dem grellen Sonnenlichte ausgesetzt oder in feuchten Lagern aufbewahrt werden. Ein Verlust an Gerbstoff kann eintreten. Von allen Sumacharten erfährt nur der sicilianische die richtige Behandlung.

Rhus vernicifera, dessen Saft das Material zum japanischen Lack liefert, ist auch in Deutschland zu cultiviren versucht worden. Wie Schmidt in Beerfelden[1]) mittheilt, gedeihen zur Zeit einige 30 Exemplare von Rhus vernicifera im Frankfurter Botanischen Garten ganz prächtig und bereits geht man daran, den aus den Stämmen gewonnenen Saft zu Lack zu verarbeiten.

Apocynaceae.

Acokanthera. In einer Arbeit über *Ouabaio-* oder *Wabajo-Pfeilgift* stellt F. M. Holmes[2]) unter Bezugnahme auf frühere Arbeiten von Arnaud, Cathelineau, Franchet und Poisson fest, dass die Blätter, aus denen Arnaud das Ouabaïn erhielt, in der That mit Acokanthera Schimperi (Carissa Schimperi A. DC.) übereinstimmen. Dieselben haben gewöhnlich 6—9 Paar Seitennerven, die Nervatur ist nicht hervortretend, aber die Unterseite ist stark runzelig. Bei A. venenata Don. und A. spectabilis Lond. sind die Seitennerven zahlreicher und die Nervatur ist netzförmig hervortretend. Die Blätter von A. Schimperi sind gewöhnlich 1,5 Zoll lang und 1 Zoll breit, während diejenigen der anderen beiden Arten 2,5 Zoll lang und 1,5 Zoll breit sind, aber die Blätter sämmtlicher drei Arten variiren an demselben Zweige in Grösse, Form und Charakter, so dass z. B. A. venenata als Toxicophloea Thunbergii und A. Schimperi als A. Deflersii bezw. Carissa Mepte beschrieben worden ist. Die Wurzel von A. Schimperi kommt in $^3/_4$—$1^1/_2$ Zoll dicken Stücken in den Handel. Aussen graubraun, mit regelmässigen Längs- und Querrissen versehen. Die Aussenschicht ist schwammig und lässt sich leicht mit dem Nagel abziehen. Der Querschnitt zeigt eine Aussenschicht, welche nach innen von einem engmaschigen Netzwerk dunkler Zellen abgegrenzt wird und zahlreiche als weisse Puncte hervortretende Milchsaftschläuche enthält. Nach Innen zu folgen zahlreiche Sklerenchymbündel und eine Schicht sehr kleiner, regelmässig geformter Zellen, welche den Holzkörper umschliessen. Das Holz ist gelblich weiss, zähe und fein porös, mit scharf markirten Markstrahlen. Mit Wasser giebt die Rinde eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit von schwach bitterem Geschmack, während das Holz sehr stark bitter schmeckt. Das *Ouabaïn des Handels* wird gegenwärtig nicht von A. Schimperi, welche Pflanze 3 ‰ enthält, son-

1) Apoth. Ztg. 1893, 192. 2) Pharm. Journ. Transact. 1893, April 27, 965.

dern von Strophanthus glaber, Maxime Cornu M. S., deren Samen eine Ausbeute von 40—50 pro mille geben, gewonnen. Es sind dies die Iné- oder Onayé-Samen von Gaboon, welche von den Pahoouins als Pfeilgift verwendet werden. Die Samen sind braun, unbehaart und nicht gedreht, oder an beiden Enden punctirt, wie diejenigen von Kickxia Africana. Da dieselben viel giftiger sind als die officinellen Strophanthussamen, so ist auf eine zufällige Beimischung derselben besonders Acht zu geben.

Als die Stammpflanze des als Wabai-Quabaio oder Wabajo bekannten afrikanischen Pfeilgiftes wird von gewisser Seite Acokanthera Schimperi angenommen. Gerrard glaubt, dass das von den Wa-nika- und Wa-kamba-Stämmen benutzte Gift aus den Wurzeln von Strophanthusarten herstamme, und begründet diese Ansicht mit der strophanthinähnlichen Wirkung des Giftes. — Es giebt indess nach E. M. Holmes[1]) das Wanikin nicht die charakteristische Färbung des Strophanthins und damit gewinnt die Annahme, dass das Pfeilgift von einer Acokantheraspecies herstamme, an Wahrscheinlichkeit.

Ueber das *Pfeilgift der Wa-Nycka und anderer Stämme vom östlichen äquatorialen Afrika* berichten Thomas R. Fraser und Joseph Tillie.[2]) Obwohl das durch die Verfasser untersuchte und von dem Wa-Nicka-Stamm herrührende Gift in pharmakologischer Hinsicht mit dem aus Strophanthussamen bereiteten viel Aehnlichkeit bot, so widersprachen doch der Zusammengehörigkeit wieder die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Dies that auch eine botanische Untersuchung des Holzes dar, und da später die Verfasser durch einige Missionare in den Besitz der Blätter und Früchte des genannten Baumes kamen, konnte die Pflanze als eine Acokanthera bestimmt werden, wenn auch aus Mangel an Blüthen eine Feststellung der Species bis jetzt unterbleiben musste. Die Verfasser ermittelten, dass das in Rede stehende Pfeilgift ein actives glykosidisches Princip enthält, das hinsichtlich seiner chemischen und pharmakologischen Wirkung identisch ist mit einem krystallinischen, activen im Holze enthaltenen Körper. Demnach ist also das Holz als Quelle des Giftes anzusprechen. Zur Darstellung des Giftes wird das alkoholische Extrakt mit Wasser gemischt, die filtrirte, wässerige Lösung abgedampft, die sich dabei abscheidenden Krystalle in heisser alkoholischer Lösung mit Kohle gereinigt und aus rectificirtem Weingeist nach und nach abdampfen lassen. Man erhält dann farblose, nadelförmige, zu Rosetten oder Büschel angeordnete Nadeln. Krystallisirt man den Körper aus Wasser, so nimmt er die Form viereckiger Platten an. Bei einer Temperatur von 55—60° F. lösen sich 0,93 % in destill. Wasser, 0,41 % in absolutem, 0,45 % in verdünntem Alkohol von 0,838 spec. Gewicht und 2,4 % in solchem von 0,920 spec. Gewicht. Das Präparat

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1203, 41. 2) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1194, 937.

ist wenig löslich in Aceton, Amylalkohol und Petroleumäther, unlöslich in Aethyläther und Chloroform. Grössere Mengen werden eher durch heisses Wasser und Alkohol gelöst, als durch die kalten Lösungsmittel Aether, Chloroform und Petroleumäther präcipitiren das active Princip aus concentrirten Lösungen in verdünntem Alkohol in krystallinischer Form. Die gesättigte wässerige Lösung ist hinsichtlich ihrer Reaction neutral und geschmacklos und reagirt nur auf wenige der gebräuchlicheren Reagentien, indes geben Silbernitrat und salpetersaures Quecksilberoxydul weisse Niederschläge. Giebt man zu den Krystallen etwas concentrirte Schwefelsäure, so entwickelt sich alsbald nelkenrothe, hierauf hellrothe und dann langsam eine braune Färbung. Erwärmt man die Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine hellrothe, dann chokoladenfarbige und hierauf grüne Färbung. Bei 184° beginnen die Krystalle plötzlich zu schmelzen, die geschmolzene Masse zersetzt sich über 200° unter Braunwerden und Gasentwickelung. Die Krystalle enthalten weder Stickstoff noch anorganische Substanz, erhitzt man sie in zweiprocentiger Schwefelsäure auf 100°, so setzt sich eine braune amorphe Substanz ab, während das Filtrat mit Fehling's Lösung reagirt. Die Analyse spricht für die Zusammensetzung $C_{30}H_{52}O_{14}$, ist also weder mit dem Ouabaïn noch mit dem Strophanthin $C_{36}H_{46}O_{12}$ bezw. $C_{31}H_{18}O_{12}$ identisch. Die letale Dosis für einen mittelschweren Frosch beträgt 0,00004 bis 0,00005 grains. Das Pfeilgift hat nur den 1/4 Theil der letalen Wirkung des activen Princips. Eine Reihe an Fröschen und Kaninchen angestellter Versuche ergab folgende gleichartige Wirkungen. Die subcutanen Injectionen bewirken Störungen der Respiration, Brechneigung, Athmungshemmung, wie denn die Wirkung auf das Herz eine ganz und gar ausgesprochene ist. Die Wirkung auf die Blutgefässe ist dagegen eine geringe. Eine Lösung des activen krystallinischen Princips in 10,000 Theilen physiolog. Kochsalzlösung hat denselben physiol. Effect wie 1 Theil Digitalin in 50,000 phys. Kochsalzlösung. Das Holz der Acokanthera ist demnach von weit geringerer Wirksamkeit als Digitalis.

Ein anderes Pfeilgift, welches ebenfalls von einer Acokanthera-Art abstammt, ist das Taita-, Teita- oder Swahili-Pfeilgift. Eine Probe des Giftes nebst der Wurzel, aus welcher dasselbe gewonnen wird, wurde dem Museum der Pharmaceutical Society übersandt, und es gelang E. Holmes die Stammpflanze mit Hülfe des Kew-Herbariums festzustellen. Hiernach scheint das Taita-Gift von Acokanthera venenata und A. spectabilis gewonnen zu werden. Diese beiden Pflanzen stammen von der Ostküste Afrika's von den N'dara mountains. Andere von Hildebrandt, James etc. gesammelte Exemplare bestätigen diese Annahme und zeigen ausserdem, dass die Pfeilgift liefernden Acokanthera-Arten in den subäquatorialen Gegenden Afrika's vorkommen. Gleichzeitig erwähnt der Verfasser, dass sich in dem Kew-Herbarium noch eine andere Acokanthera-Art vorfindet, welche 1884 von J. Thompson in 6—8000 Fuss Seehöhe im Masai-

Lande gesammelt ist und das Wa-kinga, Wa-kamba oder Murju-Pfeilgift liefern soll. Dieselbe zeigte grosse Aehnlichkeit mit Acokanthera Schimperi. Sämmtliche Exemplare waren indessen ohne Blüthen, so dass eine genaue Bestimmung nicht angängig war.

Beiträge zur Kenntniss einiger Acokanthera- und Carissa-Arten lieferte L. Lewin.[1]) Durch eine Anzahl von Mittheilungen über diese Apocyneen von Arnaud, Cathelineau, Holmes u. A. sind folgende Arten aufgestellt worden: Acokanthera Schimperi (Alph. DC.) B. et Hook. Abyssin. Hochland von 1800 m an und sonst in einem Theile von Ost-Afrika. A. Deflersii Schwf. Erythraea-Yemen 600—1000 m. A. Ouabaïo Cathelineau. Somaliland (Hildebr. 1431). A. venenata (Thbg) G. Don. Südafrika, La Mortola. Carissa edulis Vahl. Carissa Arduina Lam. — Eine von Volkens ausgeführte mikroskopische Untersuchung der 5 ersten Arten hat folgendes ergeben:

I. Anatomische Unterschiede, welche es gestatten, die einzelnen Arten nach dem Bau ihres Holzes auseinander zu halten, ergaben sich nicht. Es besteht in allen Fällen in seiner Hauptmasse aus Libriform, dem unregelmässig vertheilte Gefässe mit begleitendem Holzparenchym und einreihige Markstrahlen beigegeben sind. Elemente, welche etwa als specifische Secretionsorgane anzusehen wären, fehlen durchaus.

II. Die primäre Rinde
  a) von A. venenata (Thbg) G. Don enthält in einer bestimmten, mantelartig den Holzkörper umgebenden Zone grosse, ziemlich derbwandige Schläuche, die mit einem weisslichen Inhalte erfüllt sind, und zahlreiche, meist isolirte, bis zum Verschwinden des Lumens verdickte Bastzellen, deren Wandung auffällig geschichtet ist und deren Querschnitt den der umgebenden Rindenparenchymzellen um ein Mehrfaches übertrifft;
  b) von A. Schimperi besitzt keine Schläuche und nur wenig Harz. Die Bastzellen sind nicht grösser als die Parenchymzellen;
  c) von A. Ouabaïo führt keine Harzzellen und nur sehr kleine Bastzellen, an denen keine Schichtung hervortritt;
  d) von Carissa edulis Vahl. enthält etwas dickwandige Harzschläuche. Die Bastzellen selten isolirt, meist zu grösseren Gruppen von 10 und mehr vereinigt.

III. Die secundäre Rinde zeichnet sich durch ungemein zahlreiche, im Allgemeinen rundliche Bastbündel aus, die sich aus einer grossen Zahl von Componenten zusammensetzen. Zwischen ihnen vertheilt, von gewöhnlichen, dünnwandigen Parenchymzellen umgeben, finden sich wohl differenicrte im Querschnitt meist elliptische Harzschläuche.

Die experimentellen Untersuchungen des Verfassers führten zu dem Ergebniss, dass sich nur diejenigen Arten als giftig er-

1) Engler's Bot. Jahrb. XVII. 3. u. 4. Heft, Beibl. 41.

weisen, deren Holz bitter schmeckt. Dies gilt von A. Deflersii, A. Schimperi, A. Ouabaïo, A. venenata. — Carissa Arduina Lam. u. C. edulis Vahl sind ungiftig. Als nicht bitter erwiesen sich ferner C. ferox E. M., C. carandas L. und C. tomentosa Rich. Die Giftwirkungen tragen bei sämmtlichen Arten denselben Charakter: Es entstehen Erbrechen, Herzstörungen, Athmungsstörungen, Krämpfe und Herzlähmung. Aus A. Deflersii erhielt der Verfasser ein amorphes in Wasser lösliches, bitter schmeckendes Glykosid. Der Polarisationswinkel desselben war für $[\alpha]D = -32°$. Auf Zusatz von conc. Schwefelsäure erscheint eine grüne Fluorescenz, welche die Abkochungen von A. Deflersii Schimperi und Ouabaïo ebenfalls zeigen. Kocht man das von der Rinde befreite Holz von A. Deflersii, A. Schimperi und A. venenata 5—10 Min. lang mit Wasser, so resultirt eine anfangs goldgelbe Lösung, die nach längstens 48 Stunden schön grün wird. Abhalten von Luft und Licht verzögert die Grünfärbung. Diese Erscheinung ist ebenfalls ein Kriterium für die giftigen Arten. Der Geruch der Holzabkochungen aller untersuchten Acokanthera- bezw. Carissa-Arten ist ein eigenthümlicher, aber durchaus bei allen übereinstimmender.

Weiteren Mittheilungen L. Lewin's[1]) über *Acokanthera-Arten und das Ouabaïn* entnehmen wir, dass Acokanthera Deflersii, Ac. Schimperi, Ac. Ouabaïo als giftiges Princip Ouabaïn enthalten, während sich in Ac. venenata ein davon verschiedener, aber in der Stärke der Giftwirkung ihm gleichkommender Stoff findet, zu dessen genauerer Erkennung es an Material fehlte. Zur Darstellung des Ouabaïns wurde das zerkleinerte Holz mit 85 %ig. Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Von dem abgeschiedenen harzartigen Körper wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet, in wenig Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, wobei sich das Ouabaïn ausscheidet und über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Ouabaïn ist ein gelbliches, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver. Es ist in Wasser und Alkohol reichlich löslich, durch Aether wird es ausgeschieden. In concentr. Schwefelsäure löst es sich schon in der Kälte; die so erhaltene Lösung fluorescirt grün. Die wässerige Lösung reducirt alkalische Kupferlösung nur andeutungsweise. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Ouabaïn gespalten, im Filtrat lässt sich Zucker nachweisen, während sich ein festwerdender röthlich-gelber Körper ausscheidet. In kochendem Wasser löst sich dieser nur theilweise, der braune Antheil bleibt zurück, während beim Erkalten und Eindunsten Carissol als gelblich-weisses Pulver erhalten wird. Dieses Spaltungsproduct ist ebenfalls giftig, besitzt aber im Gegensatz zum Ouabaïn keine örtlich anästhetischen Wirkungen und lässt die Herzthätigkeit länger unverändert.

Nerium Oleander. In einer ausführlichen Abhandlung über *Oleander-Präparate* bespricht v. Oefele[2]) eingehend die Wirkung

1) Virchow's Arch. 1893, 134, 231. 2) Pharm. Centralb. 1893, 342.

dieser Pflanze als *Ersatzmittel der Digitalis* und stellt seine langjährigen Erfahrungen übersichtlich zusammen. Des Weiteren bespricht Verf. die Bestandtheile der Pflanze und die Darstellung brauchbarer Oleander-Präparate. Ein geeignetes Oleander-Präparat darf nach obigen Ausführungen zur Vermeidung nicht gewünschter Wirkungen keine Harzkörper, keine Spaltproducte der Cardiotonica und keine spaltenden Körper enthalten. Der Verf. empfiehlt besonders zur Verwendung die nach seinen Angaben von E. Merck dargestellte Tinctur, ferner das von E. Bombelon isolirte glykosidische Product Oleandrid und giebt zum Schluss eine Zusammenstellung von Receptformeln. Auf die interessante und lehrreiche Arbeit an dieser Stelle näher einzugehen, gestattet der zu Gebote stehende Raum nicht.

Strophanthus. Ueber die *Stammpflanze der Strophanthussamen;* von F. Pax.[1]) Die im Jahre 1802 von A. P. de Candolle begründete Gattung Strophanthus ist neuerdings an der Hand des im Berliner botanischen Museum reichlich vorhandenen Sammlungsmaterials von Pax einer monographischen Bearbeitung unterzogen und sind die Resultate in Engler's Jahrbüchern 1892, p. 62 u. ff. niedergelegt worden. Was in diesen Untersuchungen pharmaceutisch von Interesse ist, bildete den Gegenstand eines von Pax in der Berl. pharmac. Gesellschaft gehaltenen Vortrages, unter Berücksichtigung der inzwischen erschienenen Arbeit von C. Hartwich (s. Jahresber. 1892, 35), in welcher die im Handel befindlichen Sorten einem genauen anatomischen Studium unterworfen sind und namentlich der Gehalt an Strophanthin bei den einzelnen Sorten nachgewiesen wurde. Hartwich constatirte bekanntlich, dass eine ganze Anzahl von Handelssorten, welche im Uebrigen den Forderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechen, kein Strophanthin enthalten. Der Stand der Kenntnisse über Strophanthus wurde neuerdings dadurch verwirrt, dass englische Botaniker die Arten Strophanthus hispidus D.C. und Str. Kombé Olio. in eine Collectivspecies verschmolzen, obwohl dieselbe nicht nur in Blattform, Bekleidung und Blüthenbildung ganz wesentlich von einander verschieden sind, sondern auch, wie Hartwich sehr zutreffend hervorhebt, verschiedene Samen besitzen. Pax hält daher die Angabe in Flückiger's Pharmakognosie, dass die Stammpflanze der Strophanthussamen Str. hispidus D. C. sei und dass derselben ein Verbreitungsgebiet zukomme, welches fast das ganze tropische Afrika umfasst, deshalb für bedenklich, weil nach unseren jetzigen Kenntnissen alle Strophanthusarten mit nur einer Ausnahme eine localisirte Verbreitung besitzen. Die Verschiedenheit der Handelssorten lasse jedoch auch die Annahme nicht zu, dass nur Str. hispidus D. C. und Str. Kombé Oliv. die Stammpflanzen seien, sondern müsse vielmehr auf eine specifische Verschiedenheit der Handelssorten zurückgeführt werden. Allein auch die Ermittelung der Stammpflanze auf pflanzengeographischem

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 39.

Wege besitzt ihre grossen Schwächen, da durch die Handelsbeziehungen der afrikanischen Volksstämme untereinander manche anscheinend sichere Spur verwischt wird, zumal der Gebrauch des Strophanthus als Pfeilgift solche Verbreitung über die eigentliche Heimath hinaus stark fördert. —

Die gegenwärtig bekannten 26 Arten der Gattung Strophanthus gliedert Pax in 3 Sectionen, nämlich Section Roupellina Baillon, Strophanthellus Pax und Eustrophanthus Pax. Letztere ist die grösste. Ihr gehören mit Ausschluss des Str. speciosus Reb. 15 Arten an, welche als Stammpflanzen der Sem. Strophanthi in Betracht kommen könnten. Von der Forderung, dass nur tropisch-afrikanische Samen zur Verwendung kommen dürfen, soll um so weniger Abstand genommen werden dürfen, als die Samen der einzigen weiter verbreiteten Art des indisch-malayischen Gebietes, nämlich Str. caudatus Burm. = Str. dichotomus D. C. nach den Untersuchungen Hartwich's kein Strophanthin enthalten. Die Blätter der tropisch-afrikanischen Strophanthusarten weisen so deutliche Verschiedenheiten auf, dass es nach den Aeusserungen von Pax möglich sein würde, wenn Blätter oder nur Blattfragmente derselben mit den Samen und Früchten herüberkämen, dieselben danach zu bestimmen. Interessant ist die Thatsache, dass von Str. Stuhlmanni Pax und Str. Emini Aschers. und Pax die Früchte nicht zu unterscheiden sind, dass jedoch, wie Hartwich zeigte, deren Samen sehr von einander abweichen. Die Samen beider Arten zeigen aber die Strophanthinreaction nicht; die Samen von Str. Stuhlmanni Pax enthalten nach Hartwich ausserdem Kalkoxalat. Beide sollten daher als Semen Strophanthi bestimmt ausgeschlossen sein. Auch die Samen von Str. Ledieni Stein enthalten nach Pax kein Strophanthin. Eine praktische Bedeutung für die mikroskopische Beurtheilung der Strophanthussamen, auch solcher unbekannter Abstammung, dürfte die Wahrnehmung Hartwich's besitzen, welcher fand, dass mit alleiniger Ausnahme einer einzigen Handelssorte die Anwesenheit von Strophanthin und Kalkoxalat im Embryo des Samens sich gegenseitig ausschliessen, und dürfte sich dieselbe zur Berücksichtigung bei der Neuherausgabe des Deutschen Arzneibuches empfehlen, da, wie Hartwich gezeigt hat, nach der gegenwärtigen Fassung auch Samen ohne Strophanthingehalt den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechen. Neben dem Nachweis des Strophanthins vermittelst concentrirter Schwefelsäure sollte daher auch die Abwesenheit von Kalkoxalat im Embryo in zweiter Linie gefordert werden. Ausserdem aber ist die Forderung, nur behaarte Samen zu verwenden, nicht von der Hand zu weisen. — Wenn überhaupt eine Handelssorte bis jetzt auf eine bestimmte Stammpflanze zurückgeführt werden könne, so sei dies der sogen. kurzfrüchtige Strophanthus, als dessen Stammpflanze aus verschiedenen Gründen Str. sarmentosus D. C. anzusehen sei. Doch ist diese Sorte werthlos. Aus dem Stande der bisherigen Kenntnisse über die Abstammung der Strophanthussamen könne daher mit Sicherheit nur folgender

Schluss gezogen werden: Nur die Samen von Strophanthus hispidus D. C. und Str. Kombé Oliv. sind zu verwenden; in zweiter Linie können noch die Samen gebraucht werden, welche als Strophanthus von der Insel Los im Handel sind und diejenigen, welche als Strophanthus lanuginosus oder „Str. laineux de Gambèze“ bekannt sind. Für letztere ist vielleicht Str. Petersianus Klotzsch die Stammpflanze. Alle anderen Strophanthussamen sind zunächst noch zurückzuweisen.

Waage bemerkte zu dem von Pax in der Berliner pharmac. Gesellschaft gehaltenen Vortrage, dass das Abbrechen der Granne an den Strophanthussamen des Handels kein ganz unbeabsichtigtes sei, da die federigen Haarschöpfe als vegetabilische Seide selbst einen Handelsartikel bilden. Sodann erwähnte derselbe, dass die Rothfärbung der Schnitte mit Schwefelsäure, welche bei nichtstrophanthinhaltigen Samen beobachtet werde, ebensowohl auch bei den strophanthinhaltigen vorhanden sei und vermuthlich auf die Anwesenheit von Zucker zurückgeführt werden müsse. Er fragt endlich an, ob darüber etwas bekannt sei, dass im Nyassagebiete Strophanthus Kombé vorkommen solle, wie er in einem britischen Consulatsberichte gelesen habe. Pax bezweifelt das Letztere, meint jedoch, dass, wenn die Engländer eine so verschiedene Art wie Str. hispidus zu der Art Kombé zählen, dies auch mit den näher stehenden Arten Str. Emini und Str. Stuhlmanni geschehen sein könne, deren Vorkommen im Seengebiete allerdings thatsächlich sei. —

Auch Müller hält die mit conc. Schwefelsäure entstehende Rothfärbung für eine Zuckerreaction, die sehr leicht erklärlich sei. Die Schwefelsäure wirke in der concentrirten Form verzuckernd auf Cellulose ein, und bei Gegenwart der Eiweissstoffe entstehe dann die Rothfärbung. Die für Strophanthin charakteristische Grünfärbung, die beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure eintritt, könne durch andere Färbungen, besonders durch die erwähnte Rothfärbung leicht verdeckt werden. Dem gegenüber weist Pax darauf hin, dass bei Strophanthin haltenden Samen durch Schwefelsäure eine augenblickliche Grünfärbung entstehe, dann erst trete die Rothfärbung auf, und schliesslich macht letztere einer Graufärbung Platz. Conc. Schwefelsäure sei daher als mikrochemisches Reagens auf Strophanthin sehr wohl anwendbar.

Unter Zugrundelegung der Untersuchungen von C. Hartwich und F. Pax hat E. M. Holmes [1]) noch eine Anzahl Strophanthussamen aus dem Museum der Pharmaceutical Society of Great Britain untersucht, um einen vollständigen Ueberblick über die im Handel vorkommenden Samen zu erhalten. Nach ihrer Herkunft würden sich die Samen folgendermaassen gruppiren:

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, Apr. 22, 868 u. Mai 13, 927.

Westafrika.

Senegambien.
S. laurifolius.
S. sarmentosus.

Sierra Leone.
S. sarmentosus.
S. hispidus.

Gaboon.
S. Bullenianus.
S. gracilis.

Congo.
S. Ledieni.

Niger Gebiet.
S. scaber.

Kamerun.
S. Preussii.
S. Bullenianus.

Angola.
S. Preussii.
S. Schuchardti.
S. intermedia.

Amboland.
S. Amboniensis.

Ostafrika.

Seengebiet.
S. Emini.

Zambesiland.
S. Kombé.

Sansibar Delagoa Bay.
S. sarmentosus.

Mozambique.
S. Petersianus.

Südafrika.

Cap der guten Hoffnung.
S. speciosus.

Madagascar.
S. Boivini.
S. Grevei.

Ostindien—China.

Süd-China.
S. divergens.

Java.
S. Wallichii.
S. Wightianus.

S. brevicaudatus.
S. puberulus.
S. Jackianus.

Pilippinen.
S. Gumingii.

Hierzu kommt noch S. Fischeri Asch. u. Schum. und eine im Kew-Herbarium vorhandene noch nicht bestimmte Species. Von den angeführten Arten sind mit Früchten gesammelt: S. hispidus, Emini, Ledieni, Bullenianus, caudatus und Fischeri. Hartwich hat bezüglich der Bestimmung und Werthschätzung der Handelssorten folgendes festgestellt:

1. Nur wenige Handelssorten enthalten Strophanthin.
2. In der Regel enthalten diejenigen Samen, deren Cotyledonen Kalkoxalatdrüsen führen, kein Strophanthin. Eine Ausnahme macht Strophanthus von der Insel Los. Andererseits giebt es Samen, welche weder Kalkoxalat noch Strophanthin enthalten: glatte Samen von Lagos und S. Fischeri.
3. Stärke ist nur in einigen Samen immer enthalten.

Die Untersuchungen des Verfassers sind in nachstehender Tabelle niedergelegt.

	Länge der Kapsel cm	Samen mm	Stiel des Schopfes cm	Schopf cm	Reaction mit conc. Schwefelsäure. Endosperm	Embryo
			I. Braune Samen			
S. hispidus (Baikie)	28	13×3	8	3	grün	purpur
London F. C.	30	13×3	4	2	grün	purpur
Niger	45	13×3	4	4	grün	purpur
London *	(25)	12×2,5	1	2	grün	purpur
London *	(23)	13×3	3,5	3,5	grün	purpur
Goldküste	25	12×2,5	4	2	roth	roth
Germany	25	13×3	4,5	3	roth	blauroth
Sierre Leone	20	13×3	2	2	roth	roth

	Länge der Kapsel cm	Samen mm	Stiel des Schopfes cm	Schopf cm	Reaction mit conc. Schwefelsäure. Endosperm	Embryo
		II. Graugrüne Samen.				
Fraser	—	—	—	—	grün	½ grün ½ purpur
"	—	—	—	—	roth	roth
Manchester	25	15×5	3,5	7	roth	roth
London	25—30	17×4	4—5,5	3	grün	purpur
"	27	15×4	7	5,5	grün	½ grün ½ purpur
		III. Weisse Samen				
Wolly Zambesi	18	15×5	3	2,5	roth	roth
		IV. Glatte Samen.				
S. glaber Max Corun M. S.	—	12—15×4	2	4	roth	roth

Die mit * bezeichneten hatten Kapseln, deren Spitze abgebrochen war. Die von Hartwich untersuchten Samen geben nach denselben Merkmalen angeordnet folgende Zusammenstellung:

	Länge der Kapsel cm	Länge der Samen mm	Breite der Samen mm	Stiel des Schopfes cm	Schopf cm	Reaction mit conc. Schwefelsäure Endosperm	Embryo
		I. Braune Samen: Hispidus Typus					
S. hispidus	35—40	11—13	3—3,5	6—8	6—8	grün	—
Mozambique	—	9—17	2,5—5,5	—	—	grün	roth
Deutsch - Ost-Afrika	19	14,5—15	3,5—4	—	—	roth	roth
Togo Land West-Afrika	13,5	12	3	1—7	5	roth	roth
Niger	18	11	3	—	—	roth	roth
S Baol Senegal	15	10—11	3	1-6	1—4	roth	roth
Insel Los	15	11	3	—	—	roth	roth
S. Fischeri	—	16—17	4—5	3	5	rothgelb	—
		II. Graugrüne Samen: Kombé Typus					
S. Kombé	30	9—15—22	3—5	—	—	grün	—
Sierre Leone	21	11—19	3—6	—	—	grün	gelb
Senegal	21	14	3—5	—	—	roth	—
Lagos	24,5	13	3	—	—		
S. Emini	—	15	4,5	5—6	3—5	gelblich braun, dann schmutzig roth	
		III. Weisse Samen, lang und dicht behaart					
Niger		9—17	4—4,5	—	—	roth	roth
		Glatte Samen					
Lagos	25	13—18	4—6	—	—	roth	roth
Zambesi		10—16	3-4	—	—	gelblich	—

Diese Untersuchungen zeigen, dass braune Samen durchaus nicht immer Strophanthin enthalten, und weiter, dass die Samen nur in Kapseln in den Handel gelangen sollten. Es wäre dann ein Leichtes, aus jeder Kapsel einen Samen mit Hülfe der Schwefelsäureprobe auf Strophanthin zu untersuchen. Man darf übrigens nicht glauben, dass die Samen, welche sich mit Schwefelsäure roth färben, alle ungiftig sind; denn nach Arnaud enthalten die Samen von Strophanthus glaber beträchtliche Mengen von Wabaïn (Ouabaïn), das mindestens doppelt so stark toxisch wie Strophanthin wirkt.

Zur genauen Feststellung der Arten ist es für Sammler erforderlich auf folgende Punkte zu achten:

1. ob die Pflanze klimmt oder nicht,
2. auf die Behaarung und das Hervortreten der Blattnerven,
3. auf die relative Länge der Blüthen zu den Kelchblättern und zu den Drüsen an der Basis der Blumenblätter,
4. auf Farbe und Beschaffenheit der Blumenkrone,
5. auf die Gestalt der Kelchlappen,
6. auf die Farbe, Behaarung oder Kahlheit der Samen und die relative Länge des Schaftes und des fedrigen Theiles der Schopfhaare.

Aquifoliaceae.

Ilex Cassine. Ueber diesen Strauch, welcher bis vor noch nicht allzu langer Zeit bei den Küstenbewohnern des südöstlichen Nordamerika eine sehr geschätzte Nutzpflanze war, deren Gebrauch aber heutzutage gänzlich eingeschlafen ist, berichtet E. M. Hale.[1]) Ilex Cassine, oder, wie sie aus Prioritätsgründen heissen muss, I. Caroliniana ist von Virginia bis westlich vom Rio Grande längs der Küste bis ungefähr nur 20—30 Meilen landeinwärts verbreitet, und diente, da sie coffeïnhaltig ist, Eingeborenen wie Weissen als Thee. Nach einer Analyse von Venable enthalten die im Mai gesammelten trockenen Blätter 0,27 Th. Coffeïn, 7,39 Th. Tannin, 0,73 Th. Stickstoff, 5,75 Th. Asche. Die physiologische Wirkung der Pflanze ist abführend, Brechen erregend, harn- und schweisstreibend. Als Getränk dienten Aufguss aus frischen, jungen Blättern und Trieben, Aufguss aus trockenen Blättern, und Aufguss, welcher gähren musste und beim Genusse berauschend wirkte. Nach des Verf. eigner Untersuchung erzeugte ein Aufguss von Cassineblättern nach ungefähr halbstündigem Kochen eine dunkle Flüssigkeit von eigenartigem, unangenehmem Aroma. Der Geschmack ist bitter, aber nicht unangenehm, ähnlich dem eines minderwerthigen Thees.

---

1) U. St. Depart. of Agricult. Div. of Bot. Bull. No. XIV; durch Beih. zum Bot. Centralbl. 1893 Heft 2.

Araceae.

Arum maculatum. Die gegenwärtig im Handel befindlichen grossen Querscheiben können nicht von A. maculatum abstammen, vermuthlich kommen sie von grösseren Arten, wie A. italicum. Im anatomischen Baue stimmen sie, wie Th. Waage[1]) mittheilt, mit den kleinen Arumknollen völlig überein.

Ueber die *cultivirten nutzbaren und officinellen Araceen Brasiliens* berichtet Th. Peckolt[2]) (s. auch Jahresbericht 1892, 44) in einem Schlussaufsatz, welcher besonders die Gattungen Xanthosoma, Colocasia und Alocasia behandelt, deren medicinischer Werth mehr zurücktritt, während sie als Nahrungspflanzen für Brasilien von hervorragender Bedeutung sind. Verschiedene dieser Gewächse sind zweifelsohne nicht einheimisch in Brasilien, einzelne stammen bestimmt aus der alten Welt, wie die verschiedenen Spielarten der in Egypten ursprünglich einheimischen Colocasia antiquorum. Aus Westindien stammt die von den Holländern zuerst nach den Nordstaaten von Südamerika gebrachte Xanthosoma sagittifolium Schott, aus Ostindien die verschiedenen Alocasien. Für einheimisch oder doch vor der Entdeckung Amerika's aus Westindien nach Südamerika und insbesondere Brasilien eingeführt hält Peckolt die nach ihrem Gehalte an Stickstoff und Stärkemehl an der Spitze aller als Nahrungsmittel cultivirten Araceen stehenden Tayoba, d. h. essbare Wurzel, Xanthosoma violaceum Schott, die seit langen Zeiten in allen Staaten Brasiliens cultivirt und selbst bei einigen nordischen brasilianischen Indianerstämmen als Culturpflanze angetroffen wird. Uebrigens wird die Tayoba nicht bloss als essbare Wurzel gebaut, die jungen Blätter bilden ein wohlschmeckendes und ein ausserordentlich nahrhaftes Gemüse; ja sie enthalten mehr Stickstoff als die Knollen. Wie sehr gross der Nahrungswerth dieser Araceen ist, sehen wir aus folgender Tabelle, welche für die einzelnen hier in Betracht kommenden Pflanzen den Gehalt an Proteïn, Stärkemehl, Zucker und Fetten, auf 100 g Trockensubstanz, nach früheren Analysen von Busse in Jena verzeichnet:

	Proteïnstoff	Stärkemehl	Zucker	Fett u. Harz
Xanthosoma violaceum				
Rhizomknolle	14,882	62,06	2,58	1,24
Knolle	12,017	56,66	0,97	0,18
Blätter	31,859	—	5,40	10,18
Xanthosoma sagittifolium				
Weisse Knolle	12,491	44,37	4,16	1,60
Violette Knolle	13,724	48,21	5,44	0,32
Blätter	4,454	—	—	1,75
Colocasia antiquorum var. typica Rhizomknolle	2,271	20,19	3,35	0,56
Alocasia indica Rhizomknolle	3,907	16,52	8,01	0,89
Alocasia macrorrhiza Rhizomknolle	1,742	6,11	21,01	1,01

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 2) Pharm. Rundsch. New-York 1893, 35; auch Pharm. Ztg. 1893, 205.

Aus den Knollen der verschiedenen Araceen gewinnt man übrigens Stärkemehl, das zum Gebrauche im Hause grade so geschätzt wird wie die Marantastärke. Der knollige Wurzelstock von Xanthosoma violaceum ist oft über 1 kg schwer und im Durchschnitt weiss, stark schleimig, an Milchsaft arm. Die Knollen wiegen 120—180 g, sind birnenförmig, mit glatter brauner Oberhaut, innen schneeweiss, mehlig. Von Interesse ist der Jodgehalt der Blätter, der 0,003 pCt. beträgt. Sie gelten für blutreinigend und werden, wie Spinat zubereitet, anämischen Kranken verordnet. — Von X. sagittifolium sind drei Varietäten bekannt: Mangarito dedo de negro, royo und branco. Von diesen werden die Knollen, welche ein ca. 1—1,5 kg schweres Konglomerat bilden, zur Nahrung benutzt. Dieselben sind gekocht oder gebraten sehr wohlschmeckend. Die knolligen Rhizome der schwarzen und violetten Mangarita, sowie die im frischem Zustande einen scharfen Saft enthaltenden Stämme und Blattstiele aller drei Sorten werden gekocht als Viehfutter benutzt. 100 Theile der weissen Mangarita enthielten: Wasser 74,5 Th., Stärkemehl 11,3 Th., Fett 0,4 Th., Glykose 1,0 Th., Eiweiss 1,0 Th., Proteïnstoffe 2,2 Th., Schleim etc. 4,0 Th., Asche 1,6 Th. Die Milch, welche aus dem Mark der Knolle hervorquillt, kann nicht in bedeutender Menge erhalten werden. Die Blätter der Mangariten sind ein zartes wohlschmeckendes Gemüse. — Von einigen anderen Xanthosomaarten, wie X. atrovirens C. Koch (in Para und Amazonas) und X. auriculatum Riegel (Pernambuco, Alagoas), werden die Knollen nicht gegessen, dagegen gilt von letzterer der Saft der gestossenen und ausgepressten Blüthenkolben als das vorzüglichste Wundheilmittel beim Volke. Von X. pentaphyllum Engl. sind die Blattstiele so schleimhaltig, dass ein concentrirtes Decoct nicht colirbar ist. —

Colocasia antiquorum Schott. var. typica Engler, ist jetzt in allen tropischen Welttheilen verbreitet. Dieselbe ist eine Sumpfpflanze und vermehrt sich ohne Pflege auf feuchtem Terrain ungemein schnell. Die Knolle besitzt einen ätzenden Saft, welcher durch Kochen oder Rösten zerstört wird. Beim Reiben der rohen Knolle verursacht dieselbe an den Händen Brennen und Entzündung. Als Nahrungspflanze kann die Colocasia in keiner Weise mit der Xanthosoma rivalisiren; sie wird daher meistens nur zur Viehfütterung verwendet. Die an Morphea leidenden Kranken ernähren sich fast ausschliesslich mit der gekochten Knolle, indem sie behaupten, dadurch Erleichterung der Schmerzen und Verminderung der sich bildenden tuberculösen Geschwüre zu erlangen. Als Waschung der letzteren wird der Saft der rohen geriebenen Knolle benutzt, oder auch ein Kataplasma mit dem Knollenbrei. — Ausser dieser Varietät werden noch var. Tontanesii, esculenta, nymphaeifolia und acris cultivirt, von welchen namentlich var. esculenta als Nahrungsmittel dient. Der Saft der geriebenen Knolle der var. acris soll ein heftig wirkendes Abortivmittel sein. — Alocasia indica Schott. in Asien

einheimisch, wird in vielen Pflanzungen cultivirt und ist als Irhame vermelha bekannt. Die Knolle ist reich an Milchsaftgefässen, aus welchen eine weisse, stark sauer reagirende Milch hervorquillt, welche sich sogleich färbt und die Schnittfläche mit einer zahllosen Menge bräunlich-grauer Pünctchen bekleidet. Stamm und Wurzelstock werden als Viehfutter benutzt. Die Knolle ist der Mandioca ähnlich. Der Verf. fand in 100 Th.: Wasser 82,02, Stärkemehl 2,97, Fett 0,16, Glykose 1,44, Eiweissstoffe 0,70, Extract 6,40, Asche 6,30. Alocasia macrorrhiza Schott. ist ebenfalls eine eingeführte Aracee, deren Stamm eine Höhe von 5 m und einen Durchmesser von 20—30 cm erreicht. Das Rhizom hat eine konische Form und erreicht nicht selten eine Länge von 1,4 m, bei 33 cm Durchmesser. In dem brennend ätzenden Milchsafte fand Peckolt ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes blendend weisses Harz. Kautschuk war nicht darin vorhanden. Die frischen Knollen erzeugen auf der Haut lästiges Jucken und Brennen und häufig einen mehrere Tage anhaltenden ekzemartigen Ausschlag. Die scharf wirkende Substanz wurde bisher nicht isolirt. —

Ausser den gedachten cultivirten Araceen behandelt Peckolt noch eingehend Pistia stratiotes L. var. obcordata Engler, ein Wasserpflanze in allen stehenden Gewässern von Rio Janeiro bis zum Aequator. Diese hat 20 cm lange, haarförmige, im Wasser frei schwimmende Wurzeln und spiralig geordnete Blätter, von denen die Wurzelblätter, die sozusagen den Kahn des Gewächses bilden, länger und breiter gestielt als die übrigen sind. Die Blätter sind spatelförmig, abgestumpft, oberseits mattgrün, sammetartig, unterseits von feinen filzartigen Härchen weisslich. Die Blüthenscheiden stehen in den Blattachseln, sind nur 15 mm hoch, ohrartig, grünlich-weiss, filzig; die Oeffnung ist stets der Wasserfläche zugekehrt, und der kleine Kolben trägt unten die weiblichen, oben einen Quirl männlicher Blüthen. Das Volk benutzt das Wasser, in welchem Pistia vegetirt, als Waschwasser bei Augenentzündung. Die frischen Blätter schmecken Anfangs schleimig, später brennend mit nachfolgendem Gefühl von Abstumpfung. Der ausgepresste Blattsaft wird innerlich zu 1 Esslöffel mit Wasser gemischt bei Nieren- und Lungenblutungen, bei Diabetes insipidus und bei herpetischen Ausschlägen genommen. Bei Dysenterie und Blasenaffectionen benutzt man einen Aufguss der Blätter (30 g zu 500 g Colatur) kelchglasweise. Aus den trockenen Blättern hat Peckolt mit Aether ein bräunliches Weichharz, das, anfangs geschmacklos, später stark beissenden Nachgeschmack besitzt, ausgezogen. Die Isolirung des scharfen Princips gelang nicht. Es wäre wunderbar, wenn die scharfe Substanz der Aroideen, wie Manche dies nach den Angaben von Spica über Arum italicum annahmen, eine Saponinsubstanz wäre.

Araliaceae.

Panax quinquefolium (Aralia quinquefolia). Schon längst wird *amerikanischer Ginseng*[1]) in China als Ersatz des sehr theuren chinesischen gekauft. Die Wurzel ist ebenfalls knollig, drei bis vier Zoll lang, gewöhnlich zwei- oder dreitheilig und geringelt. Aus den Furchen entspringen zahlreiche Würzelchen und der obere Theil ist schuppenartig mit Stengelresten besetzt. Aeltere Wurzeln nehmen eigenthümliche Form an und werden auch höher bezahlt. Eine eigentliche Cultur besteht noch nirgends, der Bedarf wird durch wildwachsende Pflanzen gedeckt, in Antario sind schon Vorkehrungen getroffen worden, damit die Pflanze nicht ausgerottet wird. — Für 1 Pfund trockner Wurzel wird 3—3 1/2 Dollar bezahlt. Die allein aus Kanada im Jahre 1890 exportirte Wurzel entspricht einem Werthe von 100,000 Dollar.

Die verschiedenen *Gummiarten*, welche von dem Genus *Panax* erhalten werden, sind nach J. H. Maiden[2]) dem Acaciagummi in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich. Der in Wasser lösliche Theil besteht aus reinem Arabin, der Rückstand aus nur quellbarem Metarabin. Das Gummi u. a. von Panax Murraya enthält 85,1 % Arabin und soll ein werthvolles Ersatzmittel des arabischen Gummi abgeben. Die Rinde und auch das Gummi des Panaxbaumes enthalten ein anis- oder sellerieartig riechendes Princip, weshalb der Baum auch „Celerytree" genannt wird. Das Gummi besteht aus den Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalzen der Arabinsäure.

Aristolochiaceae.

Ueber die *brasilianischen Heil- und Nutzpflanzen aus der Familie der Aristolochiaceen* handelt ein Aufsatz von Th. Peckolt[3]), welcher 10—12 verschiedene Species der Gattung Aristolochia behandelt. Die wichtigste der besprochenen Arten ist Aristolochia cymbifera Martius und Zuccarini, über deren Wurzel G. Peckolt 1884 eine chemische Analyse veröffentlichte. Es ist eine Schlingpflanze mit runden, glatten, krautartigen Stengeln und nierenförmigen, am Grunde herzförmig ausgeschnittenen Blättern. Sie hat prachtvolle, oft bis 28 cm grosse, hell- bis purpurrothe, zweisäumige Blüthen; der untere, grössere Saum ist auf beiden Seiten heller röthlich, der obere innen gelbgrünlich, aussen purpurfarben und netzförmig gelb geadert. Die Frucht ist eine sechsseitige, 6 cm lange, längliche, stumpfe Kapsel, in welcher platte, 13 mm lange, häutige und breit pergamentartig geflügelte Samen sich befinden. Man unterscheidet drei Varietäten, von denen die häufigste als Var. genuina Masters bezeichnet wird, während die beiden anderen als Var. labiosa Masters (mit gelbweisslicher und purpurroth geaderter Blüthe und sehr kurzem oberen Saume) und

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 2105, 81. 2) Pharm. Journ., Transact. 1892 Nr. 1171, 442. 3) Pharm. Rundsch. 1893, 181.

Var. abbreviata (mit weit kleineren, weniger krugförmigen und mehr haubenartigen Blüthen) beschrieben sind. Die typische Pflanze wächst in den Staaten S. Paulo, Espirito Santo, Minas, Bahia und Rio Janeiro, die Var. abbreviata in den nördlichen Staaten. Der unter dem Namen Radix Milhomens bekannte Wurzelstock ist knollenartig, walzlich, bis etwa armsdick, mehr oder weniger korkartig aufgetrieben, höckrig, mit sehr langen, gänsekiel- bis zweidaumendicken Wurzelausläufern. Diese haben einen längsrunzligen, fleischig-schwammigen, rothbraunen, im Durchschnitt gelben und röthlich geaderten Rindenkörper von scharf aromatischem Geruch und brennend bitter aromatischem Geschmack, und einen deutlich strahligen, faserigen, geruch- und geschmacklosen Holzkörper. Peckolt fand in der lufttrocknen Wurzel 43,9 % Wasser, 0,082 ätherisches Oel, 0,453 Bitterstoff (Aristolochin), eine nach der Tupibenennung der Pflanze Cassaú, als Cassuvin bezeichnete Substanz, die aus ätherischer Lösung in mattweissen Schuppen krystallisirt, in Petroläther, Benzin und Wasser unlöslich, in angesäuertem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich ist, und mit Alkaloïdreagentien Niederschläge giebt, ferner verschiedene Harze, Stärkemehl und Gerbsäure. Die Wurzel, die in den Südstaaten Parana, Santa Catharina und Rio Grande do Sul durch das ebenso aromatische, aber kleinere und höchstens fingerdicke Wurzeln tragende Rhizom von A. triangularis Cham. und auf dem Camposgebiete der Staaten Minas und San Paulo durch dasjenige von A. galeata Mart. und Zucc. ersetzt wird, wird in Brasilien von den Aerzten wenig benutzt, obschon eine Patentarznei, Elixir de Cassaú, existirt, steht aber beim Volke bei Krankheiten der verschiedensten Art in Ansehen. Man benutzt entweder das Pulver bis zu 1,0 g oder einen Aufguss (15—30 g : 180—500 g Colatur) esslöffel- und kelchglasweise, auch eine concentrirte Tinctur (1 : 4), die innerlich zu 2—12 Tropfen drei Mal täglich genommen und bei Lähmungen und Neuralgien äusserlich zu Einreibungen benutzt wird. Ein Aufguss der Wurzel wird auch bei gangränösen Wunden angewendet. Peckolt glaubt sehr günstigen Erfolg zur Heilung der Trunksucht von der mit $^1/_{10}$ % Schwefelsäure bereiteten Tinctur bei Verabreichung von drei Mal täglich einen Theelöffel voll in Schnaps oder Wein gesehen zu haben. Der Holzkörper wird vom Volke als Cigarre geraucht. Natürlich dient die Wurzel von Aristolochia cymbifera auch als Mittel gegen den Biss giftiger Schlangen, wogegen noch eine Menge anderer brasilianischer Aristolochien in Ansehen stehen. So A. gigantea Mart. et Zuccarini, A. Glasiovii Mart., A. theriaca Mart., A. trilobata L. und A. macroura Gomez. Von A. trilobata, die in den Nordstaaten von Bahia bis Para allgemein unter dem Namen Angelica bekannt ist, haben die Feldarbeiter und Jäger gewöhnlich ein Stück Wurzel in der Tasche, um es beim Vorkommen einer Verletzung durch Schlangenbiss sofort zu verwenden. Man legt dann oberhalb der Bissstelle sofort eine Ligatur an und kaut die Wurzel, dann wird eine Hand voll Wurzelrinde mit Zuckerbranntwein ge-

stossen und kelchglasweise getrunken. Alle diese Rhizome haben einen penetrant aromatischen Geruch. Von A. macroura werden auch die Blätter und Stiele bei Schlangenbiss verwendet. Von A. theriaca, die im Staate Minas vorkommt und dort den Namen Triaga führt, glauben die Arbeiter, dass dieselbe die Schlange abhalte, zu beissen, wenn man die unbedeckten Körpertheile mit dem frischen Safte reibe. Die dem Safte zugeschriebene betäubende Wirkung auf die Jararacaschlange scheint nach Peckolt's Versuchen nicht zu existiren.

Es erscheint überflüssig, die in dieser Weise benutzten Aristolochien genauer zu beschreiben, da ihre specifische Wirkung bei Schlangenbiss bestimmt nicht existirt, und sie schwerlich jemals europäische Heilmittel werden werden. Pharmakologisch interessant ist, dass einzelnen Aristolochien, ähnlich wie den europäischen Arten, eine Einwirkung auf die weiblichen Geschlechtsorgane zugeschrieben wird, so dass sie als Emmenagoga oder auch als Abortivmittel Verwendung finden. Bei Amenorrhöe gerühmt wird z. B. in Dosen von 0,5 drei Mal täglich die Wurzelrinde von A. floribunda Lem. Diese in Gärten viel kultivirte stämmige Schlingpflanze hat grosse, eiförmig zugerundete, am Grunde herzförmige, oberseits glänzende, unterseits graugrünliche Blätter und schöne grosse, einzeln oder paarweise stehende, aussen schmutzig weisse, purpurroth marmorirte Blüthen. Bei dieser Art und der ebenfalls als Emmenagogum benutzten A. odora Stend. ist der Geruch der Blätter kampherähnlich. Eine im Staate Rio de Janeiro wachsende Art, A. rumicifolia Mart., ist allgemeines Volksmittel bei Eczema impetiginosum. Die frische Wurzelrinde wird mit dem durch Kochen aus Ricinussamen erhaltenen Oele digerirt und mit dem Oele getränkte Watte nach zuvorigem Abwaschen mit Seife aufgelegt. Eine in Matto grosso und Goyaz wachsende Species, A. filipendulina Duchtre, dient, abgesehen von der Verwendung der Wurzel als Emmenagogum und bei unterdrückten Lochien, besonders in Gestalt einer Tinktur, von der man 2—4 Tropfen Abends nehmen lässt, bei Enuresis der Kinder.

Artocarpaceae.

Carica Papaya[1]) wird auf Zanzibar in grosser Menge kultivirt. Die Frucht wird dort in grünem, sowohl wie in reifem Zustande sehr geschätzt. Der Baum entwickelt sich ungewöhnlich schnell; schon im dritten Jahre erreicht der Stamm einen Durchmesser von einem Fuss, beginnt aber schon nach Verlauf des 4. oder 5. Jahres abzusterben. Sein gerader, unverzweigter Stamm ist krautartig weich, obwohl er mit einem faserigen Gewebe bedeckt ist. Wegen der Schnelligkeit seines Wachsthums erwartet man wohl, dass sein Stamm hohl sein müsse, er ist jedoch mehr oder weniger dicht, unvollkommen gefächert. Die jungen Triebe

1) Pharm. Journ. and Trans. 1893, No. 1187, 789.

des Stammes sind grün, werden aber mit der Zeit grau. Nach der Spitze zu bemerkt man Narben, die von den abgefallenen Blättern herrühren. Das Laub des Papayabaumes bildet eine schirmartige Krone.

J. H. Hart[1]) berichtet, dass die Nachfrage nach *festem Papayasaft* im Steigen begriffen ist. Die Darstellungsmethode ist sehr einfach. Es ist nur nothwendig, in die unreife Frucht Einschnitte von der Tiefe eines Viertelzolles zu machen, den herausfliessenden Saft aufzufangen und denselben auf Glasscheiben einzutrocknen.

Ueber *Carpaïn* s. Alkaloïde; über *Papaïn* s. Eiweissstoffe u. Fermente.

Ficus rubiginosa und *Ficus macrophylla*. Aus den Harzen der beiden Ficusarten haben E. Rennie und G. Goyder jun.[2]) durch Extraction mit Alkohol dasselbe krystallisirte Product gewonnen, seinen Eigenschaften nach identisch mit dem von de la Rue und Müller (Phil. Trans. 1860, 43) beschriebenen; die Zusammensetzung indessen entspricht der Formel $C_{34}H_{56}O_2$ (oder $C_{34}H_{54}O_2$). Der Schmelzpunct liegt bei 120—121°. Beim Erwärmen mit alkoholischen Alkalien spaltet es, wie schon jene Autoren angeben, Essigsäure ab. Neben dieser entsteht ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirender, bei 114° schmelzender Körper $C_{32}H_{54}O$. Der Saft enthält ausserdem Kautschuk in grösseren Mengen.

Asclepiadaceae.

Morrhenia brachystephana. Nach Versuchen von Arca und Sicarda[3]) besitzt diese in Argentinien wild wachsende Pflanze ausgezeichnete, die Milchsecretion befördernde Eigenschaften in allen denjenigen Fällen, in welchen die Milchsecretion stockt, ja selbst dort, wo sie vollkommen versiegt ist. Die Anwendung geschieht in der Weise, dass man aus den Blättern resp. aus den getrockneten Wurzeln der Pflanze einen Thee, oder aus den Früchten eine Abkochung bereitet (30 g Wurzeln werden mit 200 g Wasser übergossen, eingekocht und auf 200 g wieder aufgefüllt). Hiervon ist innerhalb 24 Stunden alle 2 Stunden einen Esslöffel zu verabreichen. Das Medikament hat einen faden, leicht bitteren Geschmack. (Ueber die Pflanze u. ihre Bestandtheile wurde auch im Jahresber. 1892, 49 berichtet.)

Aurantiaceae.

Citrus vulgaris. Schon seit langer Zeit bilden, wie Th. Waage[4]) mittheilt, die Apfelsinenschalen eine gewöhnliche Verunreinigung der *Malaga-Pomeranzenschalen*, die sicilianische Sorte scheint bis jetzt frei davon zu sein. Oft genügt die dünnere

1) Pharm. Journ. and Transact. 1892, No. 1171, 442. 2) Journ. Chem. soc. 1892, I, 916—921. 3) Journ. de méd. de Paris 1893, No. 7. 4) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153.

Schale und hellere (grellere) Färbung zur Identificirung der Apfelsinenschalen — welche übrigens zu 25 % und selbst darüber nachgewiesen wurden —. Einen weiteren Anhalt bietet das Erwärmen feiner Schalenquerschnitte mit Kaliumchromatlösung, wobei Apfelsinenschalen sich nicht oder nur ganz wenig, Pomeranzenschalen dagegen meist ziemlich stark bräunen. — Garcke[1]) bemerkt hierzu, dass die Apfelsinenschalen unter Pomeranzenschalen auch dadurch erkennbar seien, dass bei ersteren die Oelbehälter weniger dicht stehen.

Citrus Limonum. Ueber die *Citronensaft-Industrie auf den Leewards-Inseln* liegt ein Consular-Bericht vor[2]).

Berberidaceae.

Hydrastis canadensis. In der *Hydrastiswurzel* macht der Nebenwurzelbruch mit allerhand fremden Wurzeln darin und dem anhängenden Sande oft über die Hälfte der Droge aus, wie Th. Waage[3]) mittheilt.

Podophyllum. Das ostindische Podophyllum Emodi Wallach giebt nach J. C. Umney[4]) 11,4 %, das amerikanische P. peltatum L. 5,9 % Ausbeute an Harz; das letztere ist aber reicher an Podophyllin, von dem es 33,8 %, während jenes nur 17,8 % davon enthält.

Ueber *verfälschtes Podophyllumharz* berichten Gravill und Sage[5]). Die Verfälschung geschieht durch Zusatz von gepulvertem Rhizom und von erdiger Materie, wodurch die Präparate oft enorme Mengen von Asche (6 bis 8 %) liefern, während echtes Podophyllumharz nicht über 0,5 % Asche giebt. Denselben Aschengehalt hat auch das aus dem ostindischen Podophyllum Emodi dargestellte Harz, das nur etwas heller gefärbt als das Harz von Podophyllum peltatum ist. Auch der Zusatz von Pulver ist bedeutend, so dass mitunter mehr als die Hälfte des verfälschten Harzes in Weingeist nicht löslich ist.

Bixaceae.

Gynocardia odorata. Das zur *Darstellung der Gynocardiasäure aus dem Chaulmngraöl* von A. Petit[6]) angegebene Verfahren beruht auf der Löslichkeit der Gynocardiasäure in Alkohol von 70° in der Kälte, wobei nur ganz geringe Bruchtheile anderer Säuren des Chaulmugraöles gelöst werden. Dem flüssigen Chaulmugraöl giebt man die Hälfte des Gewichtes Natronlauge von 36° zu und agitirt bis zur Erzielung einer vollständigen Emulsion. Derselben fügt man alsdann das zweifache Gewicht Wassers zu, erhitzt unter fortwährendem Umrühren zum Sieden und erhält

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 2) Pharm. Journ. and Transact 1893, No. 1178, 596. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 158. 4) Pharm. Rundsch. 1892, 228; s. auch Jahresber. 1892, 50. 5) Pharm. Journ. Transact. 1893, 421; durch Pharm. Ztg. 1894, 44. 6) Journ. de Pharm. et de Chim. 1892, T. XXVI, 445—447.

die Masse durch weiteres Eintragen von Wasser in passendem, flüssigem Zustand. Die Verseifung ist vollendet, wenn eine herausgenommene kleine Probe sich vollständig in Wasser löst. Durch Hinzufügen einer genügenden Menge Kochsalz bildet die Seife eine auf der Flüssigkeit schwimmende feste Schicht. Erstere wird abgegossen, letztere rasch mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen, in kleine Stücke zertheilt, in Wasser eingetragen, etwas Schwefelsäure oder Salzsäure hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Hierdurch wird die Seife zersetzt und die frei gewordene Fettsäure schwimmt als ölige Masse obenauf. Sie wird nach dem Erkalten fest und kann dann die untenstehende Flüssigkeit leicht abgegossen werden. Die gewogene und vorher noch einmal ausgewaschene Fettsäure wird in heissem 70grädigen Alkohol gelöst und die Lösung bei 15° erkalten lassen. Es bildet sich eine reichliche Abscheidung von Krystallen, die sich durch Umrühren noch verstärkt. Man bringt die Krystalle auf ein Filter und wäscht mit 70grädigem Alkohol nach. Destillirt man nun denselben ab, so hinterbleibt eine wenig alkoholische Flüssigkeit und ein obenauf schwimmender Fettkörper, die man beide in einer Schale mit etwas Salzsäure übergiesst, um die eventuell aus der kupfernen Destillirblase herstammenden kleinen Mengen Kupfer entfernen zu können, und erwärmt dann zur Verjagung des Alkoholrückstandes zum Sieden. Nach dem Erkalten erstarrt die Gynocardiasäure, man giesst hierauf die wässerige Flüssigkeit ab und wäscht mit kochendem Wasser, das sich nach dem Erkalten wieder abscheidet, aus. Alsdann versichere man sich, dass die erhaltene Säure bei 29° schmilzt und trocknet sie auf dem Wasserbade. Andernfalls ist sie nochmals mit 70gräd. Alkohol zu behandeln. Bei den Arbeiten muss man sich vor den die Luftwege und das Gesicht angreifenden Dämpfen schützen, die sich entwickeln.

Hydnocarpus inebrians [1]). Das Oel von Hydnocarpus inebrians wird von Bhan Daji im grossen Hospital zu Bombay nicht ohne Erfolg gegen Lepra verwendet. Es wird in Gaben von 0,6—15 g in gekochter Milch Morgens gegeben, ausserdem Einreibungen damit über den ganzen Körper ausgeführt, nach Verlauf von zwei Stunden ist ein warmes Bad zu nehmen. Auch auf die erkrankten Schleimhäute wurde das Oel applicirt, namentlich auf die Nasenschleimhaut. — Der Geschmack des Oeles ist nicht unangenehm.

Burseraceae.

Commiphara. Ueber *Balsam und Myrrhe* hielt G. Schweinfurth [2]) einen Vortrag in der Pharmaceutischen Gesellschaft. Der *Mekkabalsam* stammt darnach ausschliesslich von Commiphara Opobalsam Engl., die in den Uferländern des rothen Meeres, südlich vom Wendekreise, weit verbreitet ist. Die Art der Gewinnung des Balsams genau festzustellen, ist auch ihm nicht

1) Allg. Med. Centralztg. 1893, 783. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 218 u. 237.

gelungen. Wenn man von den jungen Zweigen die Spitze abbricht, so tritt ein winziges Tröpfchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes aus der Bruchstelle; auf diesem Wege den Balsam zu sammeln, wäre also kaum möglich. Einschnitte in die Rinde aber lassen keinen Balsam ausfliessen; diese Art der Gewinnung, die sich vielfach angegeben findet, dürfte also nicht zutreffend sein. Dagegen hält es Verf. für wahrscheinlich, dass der Balsam durch Auskochen der Zweige mit Wasser gewonnen werde. Die heutigen Gewinnungsstätten liegen in der Umgegend von Mecca, von wo aus der Balsam in den Handel kommt. — Was nun das Herkommen der Myrrhe anbelangt, so stammt dieselbe von 3 bis 4 Arten der Gattung Commiphara (Balsamodendron). Im Handel finden sich zwei unterschiedliche Myrrhensorten: die eine kommt aus Arabien, die andere aus dem Somalilande. Die aus Arabien in den Handel kommende Sorte wird hauptsächlich von der C. abyssinica Engl. gewonnen, wofür das Zeugniss des botanischen Reisenden Deflers, sowie eine von ihm erhaltene Originalprobe bürgt. Schweinfurth selber sah in Yemen am Stamme der C. Schimperi Engl. eine Ausscheidung, die der käuflichen Myrrhe vollkommen glich. Die beiden genannten Commiphara-Arten sind auch im nordabyssinischen Gebirgslande sehr verbreitet, werden dort aber nicht ausgebeutet. In Abyssinien und Südarabien sind noch einige Commiphara-Arten bekannt, welche an verletzten Stellen des Stammes gleichfalls ein der Myrrhe sehr ähnliches Gummiharz ausscheiden. Dasselbe wird jedoch vorläufig nicht, oder nur in unwesentlichen Mengen in den Handel gebracht. Die aus dem Somalilande kommende, übrigens bereits von Plinius erwähnte, von der arabischen abweichende Sorte Myrrhe stammt wahrscheinlich von C. Hildebrandtii. Sicher erwiesen ist diese Abstammung jedoch nicht. — Die von Nees van Esenbeck beschriebene Commiphara Myrrha, welche Ehrenberg in Yemen sammelte und die nach den Angaben der meisten Lehr- und Handbücher die eigentliche Mutterpflanze der Myrrhe sein sollte, liefert weder Myrrhe noch überhaupt eine ähnliche Ausscheidung, noch ist an ihr ein myrrhenähnlicher Geruch wahrzunehmen. Ehrenberg selber hat übrigens bei seinen Herbarien-Exemplaren dieser Art nur die Bemerkung gemacht: „liefert vielleicht auch Myrrhe, doch ist dies nicht genügend constatirt“.

Zur *Unterscheidung von Myrrha und Bdellium,* mit welchem letzteren Verfälschungen der Myrrha häufiger vorkommen als man glauben sollte, hat R. Gottschling [1]) die alte, in letzter Zeit wenig gebrauchte Salpetersäureprobe abgeändert und hält dieselbe in nachstehender Form für zuverlässig und sicher: „Man nehme etwas von verschiedenen verdächtigen, besonders dunkleren Stücken, zerreibe jede Probe für sich, wiege davon 0,2 g ab, übergiesse sie in einem Reagensglase mit 5 g Spiritus und erhitze das Glas

1) Durch Pharm. Ztg. 1892, 414.

vorsichtig. Nachdem die Mischung unter öfterem Schütteln zum Kochen gekommen ist, erhalte man sie 1 Minute im Sieden, füge 20 Tropfen reiner Salpetersäure hinzu und erhalte das Ganze noch 5—7 Minuten lang nahe am Siedepuncte, indem man das Glas zeitweilig durch die Flamme zieht. Bei echter Myrrha treten folgende Erscheinungen auf: Die spirituöse Lösung ist zunächst trübe, wird durch die Salpetersäure klar, schwach gelblich gefärbt und durch das Erhitzen fortgesetzt dunkler, zuletzt wieder trübe, und die Farbe erscheint endlich beim gelinden Bewegen der Mischung, gegen das Licht oder weisses Papier gehalten, schmutzig-violett und trübe. Der Geruch der Mischung ist angenehm nach Myrrhe und Salpeteräther. Lässt man die Probe stehen, so wird sie innerhalb einer Viertelstunde immer trüber und dunkler, später verschwindet aber die eigentlich violette Farbe, so dass sie trübe und schwarzbraun erscheint. Bdellium dagegen, welches, mit Spiritus in gleicher Weise behandelt, ebenfalls eine trübe Lösung giebt, die durch Salpetersäure geklärt wird, zeigt die Farbenveränderung in Violett nicht, die Mischung wird auch nicht trübe, sondern bleibt klar bis zuletzt. Geruch nur nach Salpeteräther."

R. Seeliger[1]) empfiehlt, die *Rückstände bei der Herstellung von Myrrhentinctur zu Klebzwecken* nutzbar zu machen. Hierzu soll man die bei dem Abfiltriren der Myrrhentinctur verbleibenden Rückstände noch ein oder zwei Mal mit Alkohol ausziehen, um diese Auszüge zum nächstmaligen Ansetzen von Tinctur zu verwenden, und dann, wenn an Alkohol nichts mehr abgegeben wird, die Rückstände trocknen. Mit dem doppelten Gewicht Wasser versetzt und fleissig umgerührt, sollen sich diese zu einem allerdings dunkelbraunen dickflüssigen Schleim lösen, welcher zu technischen Zwecken ganz gut verwendbar sein soll.

K. Hebbeler[2]) weist darauf hin, dass diese Art der Verwendung der Myrrhenrückstände schon längere Zeit bekannt und jedenfalls sehr zu empfehlen sei.

Caesalpiniaceae.

Acacia Senegal (A. Verek). In einem Aufsatz über *Senegalgummi* kommt S. Cotton[3]) nach einigen einleitenden Bemerkungen über die Hypothesen der Gummibildung, welche neue Gesichtspuncte nicht enthalten, auch auf die Louvet'sche Ansicht, nach welcher der nach dem Blattfalle im Ueberschuss producirte Saft zuerst die Intercellularsubstanz auflöst und alsdann eine grosse Anzahl maulbeerförmige Zellen mitreisst, wodurch sich Lücken im Zuge der Markstrahlen bilden. In Folge des Austrocknens durch die heissen Wüstenwinde springt nun die Rinde, worauf ein Gummifluss erfolgt. Diese Theorie wird nach Cotton durch die Thatsache unterstützt, dass während des Fehlens des Sciroccos

1) Pharm. Centralh. 1893, 556. 2) Pharm. Ztg. 1893, 614.
3) Journ. de Ph. et de Ch. 1893, XXVII, 598.

auch die Bildung von Gummi unterbleibt, und dass die beste Senegalgummisorte (bas du fleuve), welche von Acacia Verek kommt, in der That am Saume der Sahara gewonnen wird. Für diese Sorte sind die Handelsstationen oder „Escales“ der aus dem Innern kommenden Karawanen: Dagana, 167 km von der Küste, Podor, 267 km, Salde, 461 km und Matam, 601 km von der Küste. Flussaufwärts, zwischen Matam und Bakel, kommt ein Gemisch von Galamgummi mit einer guten Gummisorte in den Handel. Bei Bakel, 250 km von Matam und 850 km von St. Louis entfernt, beginnt die Region des Galamgummis; dieselbe zieht sich bis Medine, wo der Senegal durch einen Wassersturz von 60 m Höhe unpassirbar wird. Das Galamgummi kommt nach Ansicht Mancher von Acacia vera, nach Ansicht Anderer von A. albida. Auch eine Anzahl anderer Varietäten liefern geringwerthige Gummisorten. Die Ernte des Gummis wird ausschliesslich von Sklaven besorgt, und zwar zweimal im Jahre; die beste Sorte sammelt man vom April bis Ende Juni, eine geringwerthigere vom December bis Februar. Letztere ist mit Staub und Sand verunreinigt, welcher nach der Regenzeit an das feuchte Gummi geweht ist. Der Exporthafen ist St. Louis, hier wird das Gummi einer ersten Auslese unterzogen, der in Bordeaux eine weitere Sortirung in 7—8 verschiedene Qualitäten folgt.

Ueber die *Verwendbarkeit des Senegalgummis in der Pharmacie;* von Kähler[1]). Obwohl das deutsche Arzneibuch (III) und die neue italienische Pharmakopöe das Senegalgummi neben dem immer schwieriger zu beschaffenden Kordofangummi zulässt, findet das erstere doch immer noch wenig Berücksichtigung. Kähler wünscht deshalb, die Aufmerksamkeit auf das leicht in schönerer Qualität und zu billigerem Preise als das sogenannte arabische Gummi zu beschaffende Senegalgummi zu lenken. Die besten Sorten Senegalgummi sind nur schwach gelblich oder glashell, liefern einen klaren Schleim, der nicht filtrirt zu werden braucht und sich besser hält, als der aus arabischem Gummi bereitete. Beide Sorten Gummi (arabisches wie Senegal-) geben die gleichen Reactionen mit Eisenchlorid, Alkohol, Oxalsäure, Bleiacetat und Bleiessig; auch Trockenrückstand und Asche weisen nahezu die gleichen Zahlen auf. Die Angabe der meisten Lehrbücher, das Senegalgummi gebe einen mehr oder minder gallertartigen Schleim, trifft jetzt nicht mehr zu. Vielleicht ist das Senegalgummi früher weniger sorgfältig als jetzt eingesammelt worden, oder oft mit australischen und anderen Gummisorten versetzt gewesen.

In Bezug auf die *indischen Gummiarten* erfahren wir durch Prebble[2]), dass Bombay im Gegensatze zu der früheren Zeit jetzt weit mehr Gummi indischen Ursprungs als afrikanischen Ursprungs exportirt. Die afrikanischen Gummi gehen besonders unter den Bezeichnungen „Bombay pink“ und „Aden pink“.

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1893; durch Pharm. Centralh. 1893, 658. 2) Pharm. Journ. Transact. 1893, 22; durch Pharm. Ztg. 1893, 568.

Auch die Gummi von Sind, welche nach Rideal nur in Indien consumirt werden, gelangen theilweise zum Export; das Karachigummi, so genannt von dem Haupthafen (früher Hyderabad) ist Gummi von Sind. Ein Theil des Sindgummi heisst in seiner Heimath Oomarkotegummi. Dieses Gummi stammt von Acacia Senegal, einer der wenigen Pflanzen, die in dieser Wüste wachsen. Ueberhaupt hat die Flora von Sind eine grosse Aehnlichkeit mit der afrikanischen; $^{9}/_{10}$ der dort wachsenden Pflanzen sind in Afrika einheimisch. In dem unteren und mittleren Theile von Sind finden sich grosse Waldungen von Acacia arabica, welche zweifellos einen Theil des aus Karachi exportirten Gummi liefern. Die Angabe von Rideal, dass auch Acacia Farnesiana ein dem Gummi Arabicum entsprechendes Product liefere, ist nach Prebble nicht richtig. Das von ihm selbst an Bäumen in der Nachbarschaft von Bombay gesammelte Gummi dieser Acacia löst sich anfangs in Wasser, gelatinisirt aber nach kurzer Zeit und bildet bei weiterem Wasserzusatze ein dickes Gelee. Auch in Poona (Deccan) liefert Acacia Farnesiana ein Product von der nämlichen Beschaffenheit. Möglicherweise würde aber diese Acaciaart unter den klimatischen Verhältnissen, welche die Gummigegenden Afrikas bieten, doch ein brauchbares Product liefern (s. hierüber auch die Mittheilungen von Flückiger im Jahresber. 1892, 58).

Ein aus dem Usambara-Gebiete in Deutsch-Ostafrika importirtes Gummi erwies sich, wie Th. Waage [1]) mittheilt, in Wasser unlöslich.

Ueber das *polarimetrische Verhalten der Gummiarten* berichtet Guichard [2]). Im Widerspruche mit einer Behauptung Béchamp's, dass es nur linksdrehende Gummisorten gebe, hat derselbe einige wenige rechtsdrehende (Gummi von Salabreda und aus der Berberei) gefunden. Die Verschiedenheit des Rotationsvermögens der einzelnen Sorten scheint darauf hinzudeuten, dass dieselben Gemenge rechtsdrehender und linksdrehender Verbindungen sind. Linksdrehendes Gummi wird unter käuflicher, kalter Essigsäure weiss, ohne etwas an dieselbe abzugeben, während rechtsdrehendes reichlich gelöst wird und nur eine geringe Menge weissen Rückstandes hinterlässt.

Der wasserlösliche Theil des *Kirschgummis* unterscheidet sich, wie von F. Garros [3]) gezeigt wird, durch sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure und gegen Bleiessig, sowie durch die Producte der Hydrolyse und der Oxydation von dem arabischen Gummi.

Der wasserunlösliche Theil (Cerasin) geht, wenn man ihn längere Zeit mit Wasser macerirt, in Lösung durch Einwirkung eines geformten Fermentes, welches sich am Grunde der Lösung absetzt; durch starkes Erhitzen oder durch Zusatz von wenig

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 2) Bull. soc. chim. (3) 9, 19.
3) Journ. de Ph. et de Chim. 1892, tome XXVI, 535—538; ausführliches Referat in Apoth. Ztg. 1893, 59.

Salzsäure wird das Ferment getötet und die Lösung verhindert. Dieses Ferment löst in gleicher Weise das Pflaumengummi.

Auch mit dem Pectin ist das arabische Gummi durchaus nicht identisch, wie vielfach angenommen wird. Arabin giebt mit Eisensulfat einen in Kalilauge unlöslichen Niederschlag, Pectin einen in Kalilauge löslichen (Pectin aus Pectose durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhalten); Arabin wird unlöslich durch Zusatz von conc. Schwefelsäure zu dessen Lösung, Pectin wird in eine Zuckerart, Pectinose, übergeführt.

Aloexylon Agallochum. M. Thouvenin [1]) suchte durch das Studium der anatomischen Verhältnisse festzustellen, ob die *Stammpflanze des Aloëholzes* oder Calambac-Holzes, als welche Aloëxylon Agallochum Loureiro angesehen wird, thatsächlich zu den Caesalpiniaceen, Aquilarieen, oder nach der Ansicht von Durand zu den Genera dubiae sedis vel non satis notae gehört. Das Holz der Aquilarieen zeigt nach van Tieghem einen sekundären Bast mit nicht verholzten Zellen in tangential geschichteten Bändern angeordnet und in dem sekundären Holze Gruppen von Bastzellen oder verholzte Siebbündel und an der Peripherie des Markes Siebröhrengefässe. In der dem Verfasser vorliegenden Droge waren diese Merkmale mit Leichtigkeit aufzufinden, so dass die botanische Stellung der Aloëxylon Agallochum nunmehr keinem Zweifel unterliegt. — Neben diesem echten Aloëholz findet sich davon noch eine andere minderwerthige Sorte (Adlerholz), die man allgemein von Aquilaria secundaria DC. (A. Malaccensis DC.) ableitet. Ein aus der Guibourt'schen Drogensammlung herrührendes Stück dieses Holzes zeigte im Querschnitte ein aus dickwandigen Fasern bestehendes Holzgewebe, in welchem grosse, manchmal isolirte, häufiger zu 2 auftretende Gefässe sich finden. Die Markstrahlen bestehen aus einer einzigen Reihe Zellen, von denen verschiedene einen einzigen Oxalatkrystall einschliessen. Gefässe und Zellen sind mit Harz gefüllt. In den Holzbündeln finden sich von Strecke zu Strecke Zellenreihen, welche die Dicke der Holzfasern haben, mit dünnen Wandungen und mit Harz gefüllt; diese können eine grosse Länge erreichen und schneiden die Markstrahlen fast rechtwinklig. Dieser Befund deutet darauf hin, dass das bisher bestimmt von einer Aquilaria abgeleitete Adlerholz einer Pflanze aus einer anderen Familie angehört. Bekanntlich wird das Adlerholz von englischen Autoren vielfach auf Excoccaria Agallocha (Euphorbiaceen) zurückgeführt.

Brachystegia spicaeformis. Ueber ein dem Kino sehr ähnliches *adstringirendes Gummi* aus Afrika (aus dem Mashonaland) berichtet E. M. Holmes [2]). Derselbe glaubte zuerst ein Product von Pterocarpus erinaceus vor sich zu haben, allein spätere Mittheilungen und das Eintreffen von Blüthen, Blättern und Früchten der Stammpflanze ermöglichten eine genaue Bestimmung derselben,

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, 54. 2) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1178, 585 u. 600.

als welche nunmehr Brachystegia spicaeformis angesehen wird. Der Baum ist in Mashonaland häufig, wächst auf niedrigen, felsigen Hügeln, besonders auf eisenhaltigem Boden und erreicht einen Durchmesser von etwa 6 Zoll. Die jungen Blätter sind meist zartgrün, an einzelnen Stellen aber hellroth, wodurch der Baum der Landschaft einen bunten Charakter giebt. Die Blätter sind gering gefiedert, die Zahl der Fiederblätterpaare beträgt vier. Diese sind lanzettlich, leicht lederartig, an der Spitze ungleich. Die wohlriechenden Blüthen bilden eine 1—2 Zoll lange Aehre; der Kelch ist zweitheilig, aussen haarig, innen glatt; die Blumenblätter sind ausserordentlich klein und lila. Die Hülse ist glatt, haarig, etwa 3 Zoll lang und 1 Zoll breit, schräg abgestumpft und kurz geschnäbelt. Der eigenthümliche zweitheilige Kelch unterscheidet die Gattung von nahe verwandten Genera. Sie gehört zur Tribus der Amherstieen und steht Tamarindus und Copaifera am nächsten. In Afrika finden sich ausser der genannten Species noch zwei andere, Brachystegia floribunda und eine bisher unbeschriebene Art. Die Rinde von B. spicaeformis, welche zu vielfachen Gebrauchsgegenständen verarbeitet wird, sondert beim Einschneiden einen blutrothen Saft aus. Dieser findet seiner adstringirenden Eigenschaften wegen Verwendung und wurde zum ersten Mal 1860 in einer Höhe von 4700 Fuss über dem Meeresspiegel von Speke und Grant an den Quellen des Nils gesammelt. Dort wird der Baum nicht nur wegen seiner nützlichen Rinde, sondern auch wegen der wohlriechenden Blüthen geschätzt. Die Droge ist von Southall näher untersucht worden. Derselbe fand, dass das Pulver eine hellere Farbe als Kino zeigt, der Geschmack dagegen adstringirender ist. Alkohol löst 89,7 %, Wasser 86,1 %, Glycerin über 70 %, welche Lösungen sämmtlich den Gerbsäuregeschmack besitzen. Der in Wasser unlösliche Rückstand ist weder in starken Säuren noch in Alkali löslich. Ein Alkaloïd war in den Lösungen nicht nachweisbar. Der Tanningehalt belief sich auf 80,1 %, während Kino, nach derselben Methode behandelt, nur 76,5 % ergab. Der Aschengehalt betrug 1,49 % (Malabar Kino 1,3 %).

Caesalpinia melanocarpa. Unter *Algarobilla* versteht man im Handel verschiedene gerbstoffhaltige Früchte aus der Familie der Leguminosen. In Wahrheit verdienen diesen Namen nur die Früchte von Caesalpinia melanocarpa, ein Baum, welcher in Südamerika, besonders in Argentinien, Chaco, Brasilien, Bolivien, Uruguay, Chili etc. einheimisch ist. Derselbe erreicht eine Höhe von 8—15 Metern, 0,4—1 Meter Durchmesser und besitzt ein sehr hartes und schweres Holz von dunkelbrauner Farbe, welches in Wasser untersinkt und vermöge seiner Widerstandsfähigkeit zu verschiedenen Instrumenten und Maschinentheilen verarbeitet wird.

Die Algarobillafrucht bildet nach J. Arnaudon [1]) 1—3 cm lange und 8—10 mm breite Hülsen, welche denjenigen der Bohnen

1) Monit. scientifique 1893, T. VII, 107.

nicht unähnlich sind, und enthalten 1—3 Samen von der Gestalt der Lupinensamen. Das Gewicht derselben schwankt zwischen 1—3 g. — Das Epicarp besteht aus einem zarten, orangebraunen Häutchen, welches ein stärkemehlhaltiges Mesocarp umschliesst. Dasselbe ist gelb bis orangebraun, von harzigem Aussehen, höhliger Structur und zusammenziehend bitterem, nachher süssem Geschmack. Das Endocarp besteht nur aus einer Membran, welche die harten, linsenförmigen Samen umgiebt. In der trockenen Hülse besitzt das Mesocarp ein mehliges Aussehen und löst sich über die Hälfte in Alkohol. Diese Lösung enthält Algarabo-Tannin, ein Gummiharz, einen gelben Farbstoff und eine Zuckerart. In Wasser gelegt erweicht die Algarobilla, schwillt an und erreicht allmählich eine eiförmige, cylindrische, abgeplattete Gestalt. Die Pulpa löst sich los und ist in heissem Wasser fast vollständig zu einer klaren gelben Flüssigkeit löslich, welche mit sämmtlichen Gerbstoffreagentien reichliche Fällungen giebt. Das Decoct der Algarobilla wird zum Färben von Wolle, Seide und Baumwolle benutzt. Die Stoffe werden eine Stunde lang in die Abkochung gelegt, dann 24 Stunden lang der Luft ausgesetzt, mit Eisensalzen behandelt und schliesslich allmählich bis auf 90° erwärmt. Die Stoffe nehmen hierbei eine prachtvoll schwarze Farbe an, welche unbegrenzt haltbar zu sein scheint und von keinem anderen Farbstoff erreicht wird. Mit Kaliumdichromat an Stelle der Eisensalze werden die Stoffe, mit Ausnahme der Baumwolle, dunkel braungrün gefärbt. Ebenso soll sich die Algarobilla zum Gerben von Leder vorzüglich eignen. Die hierbei benutzte Flüssigkeit besitzt nach dem Herausnehmen der Felle einen Weingeistgeruch, welcher von einem Geruch nach Fruchtäthern begleitet ist. Dieser Aether ist durch Destillation aus der filtrirten Flüssigkeit dargestellt worden. Die Algarobilla enthält eine stärkemehlartige Substanz und einen vergährbaren, dem Mannit ähnlichen Zucker. Die Indianer bereiten durch Gährung aus der Algarobilla und anderen Leguminosenfrüchten die Aloïa, ein berauschendes Getränk, welches mit Maismehl gemischt eine Art Chica darstellt.

Cassia angustifolia u. *C. acutifolia.* Eine aus Tunis in England eingeführte falsche Senna wurde von H. C. Greenish[1]) mit den Blättern von Pistacia Lentiscus, der Mastixpistacie, identificirt. Die Mastixblätter sind von Sennesblättern nicht eben schwierig zu unterscheiden, besonders leicht durch die Anwesenheit mehrerer Harzgänge in dem weichen Baste des Hauptfibrovasalstranges der Mittelnerven nach der Unterfläche des Blattes zu. Auch in den vorhandenen Nebensträngen findet sich ein Harzgang. Die Gänge sind schizogen, mit einer Lage secernirender Zellen ausgekleidet und enthalten Tropfen Balsam. Das Mesophyll enthält zwei Reihen Palissadenzellen, in denen nicht selten kleine Oxalatkrystalle sich finden. Die Stomata an der Unterfläche des Blattes sind von 7—10 Zellen umgeben.

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, 383.

Nach den von Alex. Jensch [1]) angestellten Versuchen geben die Vorschriften von Kubly und Stokman zur Darstellung der wirksamen Substanz der Senna ein Produkt von unzuverlässiger Wirksamkeit. Der Verf. schlägt daher folgende Methode zur *Darstellung der Cathartinsäure* vor: 2 Kilo Sennesblätter (nicht gepulvert) werden mit kochendem Wasser übergossen, nach 24 Stunden ausgepresst und der Auszug im Vacuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit dem gleichen Vol. 95° Alkohols gut durchgeschüttelt, nach einem Tage die Flüssigkeit abgehoben und diese Operation ein zweites Mal mit frischem Alkohol wiederholt. Die filtrirten Auszüge werden nun mit neutralem essigsauren Blei bis zum Ausbleiben eines Niederschlages versetzt. Nach sehr sorgfältigem Auswaschen wird der Niederschlag mit Alkohol zu einem dünnflüssigen Brei angerührt und mit H_2S versetzt. Durch Einleiten von atmosphärischer Luft wird der Ueberschuss von H_2S entfernt, dann unter Anwendung eines Rückflusskühlers auf dem Dampfbade eine halbe Stunde erwärmt und das PbS nochmals mit Alkohol extrahirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun mit Aether versetzt — wobei ein hellgelber Niederschlag entsteht — und zum vollständigen Absetzen bei Seite gestellt. Nach dem Abheben des Aethers wird die an den Wandungen des Gefässes haftende Substanz in 30 %ig. Alkohol gelöst und die Lösung bei 50° C. eingetrocknet. Die schliesslich zurückbleibende Substanz lässt sich in rothbraunen, durchscheinenden Striemen vom Boden des Gefässes ablösen, zu einem Pulver verreiben und durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether weiter reinigen. Die Ausbeute betrug 12—15 g. Die Substanz ist amorph, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Sie löst sich am leichtesten in 30—40 %ig. Alkohol, dagegen garnicht in Aether, Benzin, Chloroform, Petroläther etc. Beim Verbrennen auf Platinblech hinterbleibt keine Asche. Die Elementaranalyse ergab die Formel: $C_{30}H_{36}NO_{15}$. Die mit diesem Präparat angestellten pharmakologischen Versuche haben ein zufriedenstellendes Resultat ergeben. Dosen von 0,1—0,15 wirkten bei Erwachsenen nach 3—6 Stunden schmerzlos abführend.

Cassia cathartocarpos. Trémeau [2]) hat in einer Dissertation die *Entwicklungsgeschichte der Frucht von Cassia cathartocarpos und von Tamarindus indica* behandelt. Bei ersterer theilt sich das Mesocarp in zwei Zonen, von denen die eine parenchymatös bleibt, die andere theilweise sclerosirt, und schon frühzeitig erfolgt Theilung des Endocarps in zwei Schichten, von denen die äusserste fibröse sehr hart wird und Querscheidewände von derselben Beschaffenheit entstehen lässt, welche die Frucht in sehr zahlreiche, einen Samen einschliessende Fächer theilen, während die innere Schicht die pulpöse Masse, welche die Fächer ausfüllt und die Samen umgiebt, producirt. Bei Tamarindus indica hält sich das

1) Dissert. Dorpat 1893; durch Pharm. Post 1893, 281. 2) durch Pharm. Ztg. 1893, 209.

Epicarp nur kurze Zeit; das Mesocarp umfasst zwei Zonen, von denen die erste das Epicarp ersetzt, indem es eine scleröse, bei der Reife sehr brüchige Aussenschicht bildet, während die andere sich bedeutend entwickelt, die Pulpa liefert und der Frucht ihre fast cylindrische Form giebt. Die Nerven bestehen aus verästelten Bastbündeln, welche die Pulpa nach allen Richtungen durchziehen. Das Endocarp wird sehr dick, der innere Theil desselben entwickelt grade Scheidewände zwischen den Fächern und um diese herum Haare, deren Verfilzungen die häutigen Wände bildet.

Copaifera officinalis. Im Handelsbericht von E. H. Worlée & Co. in Hamburg wird mitgetheilt, dass es nicht zutreffend sei, wenn behauptet wird, dass echter Copaivabalsam überhaupt nur mit Schwierigkeit zu beschaffen sei. Seit Jahren sei derselbe in Wirklichkeit genug und zu jeder Zeit zu haben gewesen, wenn man einen reellen Preis dafür zahlen wollte. Nach Angabe der Firma sind die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches nicht ausreichend. Ein einfaches Kennzeichen der Echtheit consistenter Balsame von Maracaibo und Angostura besteht danach unter anderem darin, dass sich diese Sorten in Alkohol in jedem Verhältnisse ganz klar lösen, während mit Harz verdickte Sorten eine trübe oder doch opalisirende Lösung geben und ebenfalls unter anderem mit Ammoniak eine bald so fest werdende Seife bilden, dass dieselbe nicht aus einem enghalsigen Glase zu entfernen ist; ferner hat verfälschter Balsam, wie bekannt, eine weit grössere Klebrigkeit beim Antrocknen als echter [1]).

E. Dieterich [2]) erhielt bei Untersuchung des Copaivabalsams folgende Zahlen:

	Säurezahl	Esterzahl
a) Maracaibo	79,8—89,13	0,47—7,00
b) Para	29,4—65,80	1,90

Nur die Zahlen des Maracaibobalsams zeigen hinreichende Uebereinstimmung, diejenigen der Parasorte zeigen erhebliche Abweichungen.

Auf Grund eingehender *Untersuchungen verschiedener Sorten Copaivabalsam* gelangt Th. Wimmel [3]) zu dem Resultate, dass die Prüfungsmethoden des Arzneibuches nicht völlig genügen, um die Echtheit und Unverfälschtheit eines Balsams zuverlässig feststellen zu können. Auf die Bestimmung des specifischen Gewichts legt Wimmel, entgegen der Ansicht von Beckurts und Brüche (Jahresber. 1892, 21), keinen entschiedenen Werth; das specifische Gewicht ist von allen Eigenschaften des Copaivabalsams die am wenigsten constante, und es giebt zweifellos reine Balsame, die schwerer als Wasser sind. — Die Schüttelprobe mit warmem Wasser (Prüfung auf Gurjunbalsam) spielt sich selten genau der Forderung des Arzneibuches entsprechend ab. Die

1) durch Pharm. Ztg. 1893, 47. 2) Helfenb. Annal. 1892.
3) Geschäftsber. von Caesar u. Loretz 1893; ausführlich ist die Arbeit veröffentlicht in Apoth. Ztg. 1893, 434.

wässerige Schicht kann nicht völlig klar sein, denn das Wasser nimmt immer etwas ätherisches Oel aus dem Balsam auf; ebenso scheiden sich die letzten Antheile Wasser nicht „bald wieder", sondern erst nach längerer Zeit vollständig an der Balsamschicht ab; die Forderung des Arzneibuches sollte dahin gehen, dass die beiden Schichten scharf begrenzt und fast klar sein müssen. — Die Lösung des Copaivabalsams in 10 Theilen absoluten Alkohols muss völlig klar sein, was im Arzneibuche nicht besonders hervorgehoben ist. — Der Bestimmung der Säure-, der Ester- und der Jodzahl legt Wimmel, wieder entgegen der Ansicht von Beckurts und Brüche, aber in Uebereinstimmung mit Gehe & Co. (Jahresber. 1892, 62) keine Bedeutung bei; die Zahlen, die erhalten werden, sind zu wechselnd und lassen sich für die Beurtheilung des Balsams nicht verwerthen. — Eine werthvolle Probe ist nach Wimmel die schon von Gehe & Co. (siehe ebenda) empfohlene, aber in das Arzneibuch nicht aufgenommene Ammoniakprobe. Mischt man nämlich 1 Th. Balsam mit 5 Th. Ammoniakliquor, so giebt Maracaibo-Balsam, der allein für den arzneilichen Gebrauch zulässig ist, eine seifenschaumartige, durchscheinende, dickflüssige Mischung, die nicht gelatinirt; Balsame anderen Ursprungs dagegen oder solche, die mit Oel oder Harz verfälscht sind, geben entweder eine dünnflüssige milchartige Emulsion, beziehentlich ein weisses Liniment, oder eine schaumige, dickflüssige Mischung, die nach kurzer Zeit gelatinirt.

Caesar und Loretz sagen dazu: „Fassen wir die Ergebnisse dieser Wimmel'schen Prüfungsresultate zusammen, so ergiebt sich danach, dass in jeder Hinsicht den Forderungen der Ph. G. III. und dabei auch der besonders wichtigen, in der Ph. G. III. fehlenden Ammoniakprobe entsprechend, nur der echte Maracaibo-Balsam sich erweist, wie er bei normaler Preisanlage in gleichmässiger Qualität im Handel auch zu beschaffen ist. Die Ammoniakprobe ist deshalb bei der gegenwärtigen Lage des Handels mit Copaiva-Balsam nicht zu entbehren und kommen des Weiteren bei der Prüfung als Hauptfaktoren in Betracht die Farbe und Consistenz des Balsams, sowie des bei der Verdampfung erhaltenen Harzes, bedingungsweise auch die Beschaffenheit der alkoholischen Lösung. Schliesslich möchten wir nicht unterlassen, auf den eigenthümlich aromatischen, keineswegs unangenehmen Geruch des echten Maracaibo-Balsams noch hinzuweisen, welche Eigenschaft beim physikalischen Vergleich mit anderen Handelssorten sich ebenfalls als ein werthvolles Kriterium verwerthen lässt. Begnügt sich der Käufer eines Copaiva-Balsams auch fernerhin nur mit einer oberflächlichen Prüfung nach der Ph. G. III., dann wird er sich gegen den Empfang eines Balsam-Fabrikates nicht schützen können, legt er unter allen Umständen Werth auf einen reinen, seinen medicinischen Zweck als Heilmittel wirklich erfüllenden Copaiva-Balsam, dann muss er auf eine strikte Erfüllung der bei echtem Maracaibo-Balsam in der vorstehenden Wimmelschen Arbeit erhaltenen Resultate bestehen.

In dem von der **ständigen Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches aufgestellten Entwurf eines Nachtrages zum Arzneibuche** sind bei „Balsamum Copaivae" die Schüttelprobe mit Wasser und die Prüfung auf esterartige Bestandtheile weggefallen; dafür sind aufgenommen eine Schüttelprobe mit Ammoniak und eine Probe bestehend in Behandlung des vom ätherischen Oele befreiten Harzes mit Ammoniak, beide zum Nachweis von Colophon dienend.

Zur *Prüfung des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam* hat das Deutsche Arzneibuch bekanntlich die Flückiger'sche Probe aufgenommen, nach welcher man 1 Theil des Balsams in 20 Theilen Schwefelkohlenstoff löst, und diese Lösung mit einigen Tropfen eines abgekühlten Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure schüttelt, wobei sich keine rothe oder violette Färbung einstellen darf, welche die Anwesenheit von Gurjunbalsam anzeigen würde. Nach Hager, Biel und Hirschsohn giebt diese Reaction jedoch zweifelhafte Resultate, da auch manche reine Balsamsorten ähnliche Farbenreactionen geben, es ist deshalb eine Mittheilung von Ed. Hirschsohn[1]) von Wichtigkeit, nach welcher ein sicherer Nachweis des Gurjunbalsams in Copaivabalsam auf anderem Wege möglich ist. Verdünnte Schwefelsäure allein wird durch Gurjunbalsam nur gelb gefärbt, dagegen erhält man ganz andere Farbenerscheinungen, wenn die Schwefelsäure in Essigäther gelöst wurde. Eine Lösung von 1,0 conc. reiner Schwefelsäure in 25,0 absolut reinem Essigäther giebt, mit einigen Tropfen Gurjunbalsam versetzt, eine intensiv rothe Färbung, die bald schön violett wird. Die verschiedenen Copaivabalsame geben hierbei nur eine gelbliche bis hellgelbbraune Färbung, die allmählig dunkler wird, so dass es möglich ist, auf diesem Wege einen Zusatz von Gurjunbalsam zu erkennen. Versuche, die mit Gemengen angestellt wurden — zu 1—2 cc der Essigäther-Schwefelsäuremischung wurden 2—4 Tropfen des Balsams gegeben — ergaben, dass die Reaction schon bei Gegenwart von 10 % Gurjunbalsam in Gestalt einer rothen Färbung, die allmählig rothviolett wurde, eintrat. — Eine zweite Art, die Gegenwart des Gurjunbalsams darzuthun, beruht auf der Beobachtung, dass der die Färbung mit Säuren hervorrufende Körper sich theilweise schon in Wasser von Zimmertemperatur löst. Schüttelt man 1 Vol. Gurjunbalsam mit 3—4 Vol. Wasser gut durch, filtrirt durch ein genässtes Filter und versetzt das klare Filtrat mit dem gleichen Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., so entsteht eine schön rothe Färbung der Mischung. Die oben angeführten Copaivabalsamsorten geben hierbei keine Färbung. Mit der eben angeführten Reaction wurde bei einem Balsam, dem 10 % Gurjunbalsam zugesetzt waren, nach einigen Minuten eine rosa Färbung des Wassers erhalten; bei 20 % des Zusatzes war die Färbung intensiver und trat rascher ein. — Aus den im Vorhergehenden

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 43.

angeführten Versuchen ergaben sich folgende Wege zur Erkennung einer Verfälschung des Copaivabalsams mit Gurjunbalsam: 1. 2—4 Tropfen des zu prüfenden Balsams werden zu 1—2 cc einer Lösung von 1,0 conc. reiner Schwefelsäure in 25,0 reinem absol. Essigäther hinzugefügt; es darf keine rothe oder violette Färbung eintreten. 2. 1 Vol. des Balsams wird mit 3 bis 4 Vol. Wasser von Zimmertemperatur einige Male gut geschüttelt, dann durch ein genässtes Filter filtrirt und das Filtrat mit einem gleichen Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. versetzt; es darf im Laufe von 15 Minuten keine rosa Färbung der Mischung eintreten.

Der neuerdings in England aufgetauchte *afrikanische Copaivabalsam* (s. Jahresber. 1891, 48; 1892, 61) hat sich nach der Untersuchung von Fenwick als ein brauchbares Trippermittel erwiesen; doch soll der südamerikanische Balsam kräftiger wirken. Man gebraucht das ätherische Oel in Kapseln, welche 10 Tropfen enthalten. Ueber dieses Oel liegt eine neuere Untersuchung von J. C. Umney[1]) vor, wonach es zwar manche Aehnlichkeiten, aber auch Verschiedenheiten dem ätherischen Oele der südamerikanischen Balsame gegenüber zeigt. Es ist zu 39 % im Balsam enthalten, während Maracaibobalsam 42 und Parabalsam 64—80 % ätherisches Oel liefert. Auch die Harze bieten Verschiedenheiten. Das Vorhandensein von Oxycopaivasäure in der neuen Droge ist wahrscheinlich.

Copaifera Salicounda liefert die afrikanischen *Salicoundabohnen*, welche Heckel und Schlagdenhauffen[2]) bei einer chemisch-pharmakognostischen Untersuchung als *cumarinhaltige Droge* erkannten. C. Salicounda ist ein 15 m hoher Baum, welcher in den Küstenländern ungefähr von 7—11° nördl. Br., ganz besonders auf den Inseln des Rio Pongo, auch im Innern jener Gegenden vorkommt. Der Baum ist den südamerikanischen Copaifera-Arten, besonders der C. Langsdorfii Desf., sehr ähnlich. Das Blatt besteht, ohne das unpaare Endstück, aus 3—5 Fiederpaaren. Auf dem Querschnitt der Blätter (auch derjenigen von C. Langsdorfii) findet sich eine sklerotische Zone zwischen der oberen und der unteren Pallissadenschicht. Der Stamm zeigt zwar Harzabsonderungen, aber nur in geringer Menge. Oelräume fehlen sowohl in den Blättern als auch im Stamm. Die Samen sind von einem scharlachrothen Arillus ganz umhüllt. In der holzigen, bis 3 cm langen, scharf bespitzten Hülse ist gewöhnlich nur ein Same vorhanden. Die Schale beträgt ungefähr 14 % vom Gewichte des ganzen Samens und lässt sich nicht leicht von den Kotyledonen ablösen. Letztere geben 4,1 % fettes Oel und 0,8 % Cumarin. Auch die häutige Samenschale enthält 0,027 % Cumarin. Die Asche beträgt 3,25 % und ist infolge eines Mangangehaltes stark grün gefärbt. Infolge des Cumaringehaltes verwenden die Eingeborenen die Samen als Zusatz zur Pomade und Schnupftabak.

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, 215. 2) ebenda 422.

Auch dienen dieselben in Form eines Aufgusses als Arzneimittel. Im Vergleich zu diesen Samen lieferten die Tonkobohnen folgende analytische Daten. Die Schale derselben beträgt nur 1,8 %. Die Kotyledonen enthalten gegen 38 % Oel, 1,25 % Cumarin und geben 0,86 % weisser Asche, während die Schalen 5,72 % grün gefärbter Asche und 3,15 % Cumarin lieferten.

Copaifera Salicounda überbrückt in bemerkenswerther Weise die Kluft zwischen der brasilianischen und der westafrikanischen Flora, da diese Art den südamerikanischen Copaivabäumen so nahe verwandt ist.

Crudya obliqua. Fava Impigem ist, wie Th. Peckolt[1]) mittheilt, der Same von Crudya obliqua Grieseb. Die Pflanze kommt nur in den Nordstaaten Brasiliens vor. Da die gepulverten Samen innerlich und äusserlich gegen Hautkrankheiten benutzt werden, so hat ein Reisender oder Landmann dieselbe wahrscheinlich „Fava de Impigem" (Flechtenbohne) getauft, ein Name, der beim Volk nicht gebräuchlich ist. Der Stamm der Crudya obliqua liefert eine ausgezeichnete Faser.

Gleditschia triacanthos. Ueber die Bestandtheile dieser Pflanze haben E. Heckel u. F. Schlagdenhauffen[2]) Untersuchungen angestellt. Die Frucht besitzt einen süsslichen, hinterher etwas adstringirenden Geschmack. Die eine der Schalen enthält ausser dem Samen eine fleischige Masse, während die andere holzig ist. Erstere enthält daher erheblich mehr Extractivstoffe als letztere; da aber zu einer etwaigen Verwendung jedenfalls die ganze Frucht herangezogen werden würde, so muss auch die chemische Untersuchung mit dem aus der ganzen Hülse bereiteten Pulver vorgenommen werden:

Die Prüfung ergab folgende Resultate:

Auszug mit Petroläther:	Wachs	0,625
„ „ Alkohol:	Glykose und Saccharose	37,650
„ „ Wasser:	Gummi, Pektin, Gerbstoff	23,993
	Salze	8,409
Veraschung:	Salze	0,596
Differenz:	Eiweissstoffe	8,300
	Holz und Cellulose	20,427
		100,000

In der spirituösen Lösung war mit Hülfe der zu Gebote stehenden Methoden weder ein Glykosid noch ein Alkaloïd zu ermitteln, was insofern interessant ist, als Lautenbach in den unreifen Früchten ein in Wasser unlösliches, in Spiritus und Aether lösliches Alkaloïd gefunden hatte, welches er Gleditschin nannte, während er dasselbe in den trockenen Hülsen nicht ermitteln konnte. Dieses Resultat stimmt also mit den Befunden von Heckel und Schlagdenhauffen überein. Das im Jahre 1887 von Amerikanern „erfundene" Stenocarpin, welches als ein Alkaloïd

1) Zeitschr. d. allgem. österreich. Apoth.-Vereins 1893, 205.
2) Rép. de Pharm. 1893, No. 1.

von Gleditschia hingestellt wurde, entpuppte sich bekanntlich bald als ein Gemisch von Cocaïn, Atropin, Salicylsäure und anderen heterogenen Substanzen; seitdem sind in der Hülse Alkaloïde nicht mehr gefunden worden. Auch die physiologischen Versuche mit dem alkoholischen Auszuge ergaben ein negatives Resultat. Auf Grund dieser Indifferenz, sowie der oben angegebenen Zusammensetzung der Frucht, glauben die Verfasser, dass sich dasselbe als Futtermittel für Hausthiere verwenden lassen werde, was um so bemerkenswerther ist, als die Gleditschia auch bei uns nicht mehr selten ist und ihrem Anbau als Allee- oder Parkbaum keine Schwierigkeiten im Wege stehen.

Mezoneurum scortechinii F. v. M. Das *Barrister-Gummi* besitzt nach J. H. Maiden[1]) ein hornig-gelatinöses, dem Gummi von Acacia decurrens ähnliches Aussehen. In kaltem Wasser quillt es zu dem Vielfachen seines ursprünglichen Volumens auf und ist in demselben nur wenig löslich. Durch Erwärmen oder Zusatz von Alkali wird die Lösungsfähigkeit nicht erhöht. Die alkalischen Lösungen besitzen eine tief gelbe Farbe. Verdünnte Salzsäure löst das Gummi. Alkali und Barythydrat bewirken in diesen Lösungen einen Niederschlag. Die Eigenschaften des Gummis sind somit dem Traganth sehr ähnlich. Es besteht nur aus 16,5 % wasserlöslichen und 68,57 % säurelöslichen Antheilen. Die Feuchtigkeit beträgt 10,95, die Asche 3,98 %. Es scheint weder Arabin noch Metarabin zu enthalten.

Moringa pterygosperma u. *Moringa aptera* sind die Stammpflanzen des Behenöls, erstere in den Tropen, letztere in Oberaegypten einheimisch. Neuerdings hat man versucht, M. aptera in Jamaica, Dominica, Calcutta und Ceylon zu cultiviren. Die ersten Erfolge dieser Kulturen sind in Kew zur Begutachtung vorgelegt und bestehen aus kleinen Sträuchern von besenartigem Aussehen mit kleinen, ganzrandigen, hinfälligen Blättern. Die jungen Sprösslinge der knolligen Wurzel besitzen den Geschmack des gewöhnlichen Radieschens und sollen von den Beduinen gegessen werden[2]).

Toluifera Pereirae. Zur *Prüfung des Perubalsams* lieferte Th. Wimmel[3]) einen werthvollen Beitrag. Derselbe hält auf Grund vieler und eingehender Untersuchungen von Perubalsam zur Beurtheilung desselben, wenn man von den durch die Sinne wahrnehmbaren Merkmalen, also Farbe, Geruch, Geschmack und Consistenz absieht, von wesentlicher Bedeutung das specifische Gewicht, das Verhalten des Benzinauszuges gegen Salpetersäure und das Verhalten des Balsams gegen Ammoniak. Das specifische Gewicht eines reinen Balsams hat Wimmel niemals unter 1,138, und selten höher als 1,148 gefunden, in der Regel liegt es zwischen 1,140 und 1,145. Ein Balsam von so niedrigem

1) Pharm. Journ. and Trans. 1892, No. 1171, 441. 2) Pharm. Journ. Trans. 1892, 442. 3) Gesch.-Ber. von Caesar & Loretz 1893; ausführlich ist die Arbeit wiedergegeben in Apoth. Ztg. 1893, 443.

specifischen Gewicht (1,135), wie es das Arzneibuch zulässt, ist ganz gewiss verfälscht (Colophon, Terpentin, Storax, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Ricinusöl, Alkohol) oder stark wasserhaltig; andrerseits ist auch ein Balsam, der über 1,150 hinausgeht, als verdächtig (Zusatz von Benzoë und Tolubalsam) anzusehen. — Die viel besprochene und auch bemängelte Salpetersäureprobe ist nach Wimmel die einzige, welche es ermöglicht, selbst geringe Beimischungen von Storax, Terpentin, Copaivabalsam und Gurjunbalsam sicher und leicht nachzuweisen; leider versagt sie gegenüber der Benzoë und dem Tolubalsam. Die Behauptung, dass auch reine Balsame vorkommen, deren Benzinauszug durch Salpetersäure blau oder blaugrün gefärbt wird, ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass alle direct importirten Balsame rein sein müssten; das ist aber bekanntlich nicht der Fall. — Die Ammoniakprobe ist zum Nachweis von Colophon, Terpentin und Copaivabalsam sehr geeignet. Die übrigen vom Arzneibuche vorgeschriebenen Prüfungen sind nach Wimmel's Ansicht entbehrlich oder gar werthlos. Die Schwefelsäureprobe ist ungenau, denn weniger als 10 % Ricinusöl lassen sich mit Sicherheit dadurch nicht erkennen. — Die Kalkprobe ist nicht zuverlässig, ihr Ausfall ist gar zu sehr von der Beschaffenheit des Kalkhydrates abhängig. — Aus dem Verhalten des Perubalsams zu Alkohol und Schwefelkohlenstoff hat Wimmel niemals einen Anhalt für die Beurtheilung desselben entnehmen können. — Was endlich die in neuerer Zeit so beliebte, von Beckurts sehr empfohlene Bestimmung der Säure-, Ester- und Jodzahl betrifft, so dürfte, wie Wimmel meint, der Werth derselben doch wohl in vielen Fällen sehr überschätzt werden; speciell beim Perubalsam haben ihm die bisherigen Untersuchungen in dieser Richtung so wenig übereinstimmende Zahlen ergeben, dass sie unmöglich zur Beurtheilung des Balsams verwerthet werden können.

Dass die *Ermittelung des specifischen Gewichts des Perubalsams* kein Kriterium für die Güte des letzteren ist, fand Fr. Musset [1]), welchem drei verfälschte Balsame vorlagen mit spec. Gewichten von 1,159, 1,152 und 1,151. Die Balsame waren durch Auflösen von Tolubalsam oder Benzoë oder von beiden zugleich in Perubalsam ohne Zuhülfenahme eines anderen Lösungsmittels hergestellt. Verfasser hält die Kalkprobe für sicher und empfiehlt den gelöschten Kalk unter Wasser aufzubewahren. Mischt man etwa gleiche Theile steifen Kalkbrei und mit sauren Harzen verfälschten Balsam, so wird die Masse augenblicklich krümelig und verwandelt sich beim Erwärmen in trockene, zu Pulver zerreibliche Brocken. Das Wasser des Kalkes ist nicht im Geringsten hinderlich.

Eine sehr werthvolle und eingehende Studie über den *Nachweis von Verfälschungen im Perubalsam* hat auch Ed. Hirschsohn [2])

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 720. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1893, No. 24—26.

veröffentlicht. Aus derselben geht hervor, dass der Petrolätherauszug des Perubalsams sich zum Nachweis einer ganzen Reihe von Verfälschungen, wie Colophonium, Terpentin, Canadabalsam, Harzöl, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, fette Oele, Styrax, Alkohol und Tolubalsam ausgezeichnet verwerthen lässt, indem derselbe durch die intensiv blaugrüne Färbung, welche er beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat annimmt, die Anwesenheit von Colophonium, Terpentin, Canadabalsam, Harzöl, Copaivabalsam anzeigt, während eine schwach grünliche Färbung bei Gegenwart von Storax, fetten Oelen und Tolubalsam eintritt.

Diese Merkmale und das Verhalten gegen Kalkhydrat sowie gegen Essigsäure lassen Hirschsohn folgende Proben für die Beurtheilung der Reinheit des Perubalsams in Vorschlag bringen:

1. Der Balsam darf mit einem halben Volumen Kalkhydrat gemischt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt keine feste Masse geben. 2. 1 Vol. Balsam mit 4 Vol. 80 %iger Essigsäure muss eine opalisirende oder nur schwach trübe Lösung geben, aus der sich auch nach ca. 2 Stunden keine Oeltropfen abscheiden. 3. Der Petrolätherauszug des Balsams mit einer wässerigen Kupferacetatlösung (1 : 1000) geschüttelt, darf sich nicht blaugrün oder grün färben. 4. Der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges darf mit Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spec. Gew. übergossen sich nicht färben.

Zu einem genauen Nachweis bezw. zur Identificirung der dem Perubalsam zugesetzten Verfälschungsmittel giebt Hirschsohn folgenden Prüfungsgang an, welchem eine Ausschüttelung von 1 Th. Perubalsam mit 5 Th. Petroleumäther, die durch Absetzenlassen oder Filtriren völlig geklärt ist, unterworfen werden soll:

a) Man schüttelt die Petrolätherlösung mit dem halben Volumen Wasser gut durch. Wird der Petroläther hierbei anfangs trübe und gibt die getrennte wässerige Schicht, nachdem sie erwärmt und mit Aetzkalilauge und Jodjodkalium versetzt worden, Jodoformkrystalle, so enthält der Balsam . . . . *Alkohol.*

a) Ein Theil der abgetrennten Petrolätherlösung wird mit einem gleichen Volumen wässriger Kupferacetatlösung (1,0 Kupferacetat in 1 Liter Wasser) gut geschüttelt.

b) Der Petroläther färbt sich intensiv blaugrün (Anwesenheit von Colophonium, Terpentin, Canadabalsam, Copaivabalsam, Harzöl).

c) Wird 1 Vol. Petrolätherlösung mit ½ Volumen Brom-Chloroform (1 : 20) gemischt, so entsteht eine rothviolette Färbung. Der Balsam gibt mit Kalkhydrat eine feste Masse und mit 80 %iger Essigsäure eine trübe Mischung, aus der sich nach einigen Stunden Oeltropfen abscheiden . . . . *Copaivabalsam.*

c) Brom-Chloroform (1 : 20) gibt keine Färbung.

d) Der Balsam gibt mit Kalkhydrat eine weiche Masse, mit 80 %-iger Essigsäure eine trübe Lösung, aus der sich bald Oeltropfen ausscheiden. Der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges löst sich in 90 %igem Alkohol . . . . *Harzöl.*

d) Der Balsam gibt mit Kalkhydrat eine feste Masse, mit 80 %iger Essigsäure eine trübe Lösung, aus der sich im Laufe einiger Stunden keine Oeltropfen abscheiden. Die mit 4fachem Volumen absoluten Aethers erhaltene und filtrirte Lösung gibt mit dem 5 bis 10fachen Volumen 90 %igen Alkohols eine trübe Mischung.

Der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges löst sich in 90 %igem Alkohol nicht klar . . . . *Canadabalsam.*

d) Mit Kalkhydrat entsteht eine feste Masse und mit 80 %iger Essigsäure eine schwach trübe Mischung. Die Aetherlösung des Balsams bleibt auf Zusatz von Alkohol klar und löst sich der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges klar in 90 %igem Alkohol . . . . *Colophonium, Terpentin.*

b) Der Petroläther färbt sich nur schwach grünlich oder gar nicht (Storax, fette Oele, Tolubalsam, Benzoë oder Gurjunbalsam).

c) Brom-Chloroform (1 : 20) gibt eine blauviolett gefärbte Mischung. Der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges wird beim Uebergiessen mit Salzsäure von 1,19 oder Bromwasserstoffsäure von 1,4 oder auch Phosphorsäure von 1,7 rosa gefärbt. Kalkhydrat gibt mit dem Balsam eine weiche Masse und 80 %ige Essigsäure eine trübe Lösung, aus der sich nach einigen Stunden Oeltropfen absetzen . . . . *Gurjunbalsam.*

c) Brom-Chloroform (1 : 20) gibt keine Färbung.

d) Der Balsam gibt mit Kalkhydrat eine weiche Masse. 80 %ige Essigsäure löst trübe, und scheiden sich bald Oeltropfen ab.

e) Der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges löst sich in 90 %igem Alkohol . . . . *Ricinusöl.*

e) Der Verdunstungsrückstand löst sich nicht in 90 %igem Alkohol; es wird Oel ausgeschieden . . . . . *fette Oele.*

d) Der Balsam wird durch Kalkhydrat fest. 80 %ige Essigsäure gibt entweder eine opalisirende oder nur schwach trübe Mischung.

e) Der Petroläther ist deutlich grünlich gefärbt und wird beim Zusammenbringen mit Schwefelwasserstoffwasser bräunlich. Der Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges wird durch Salpetersäure von 1,38 schön blaugrün gefärbt . . *Storax*

e) Der Petroläther, kaum grünlich, wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwach bräunlich. Salpetersäure färbt den Verdunstungsrückstand nicht . . . . *Tolubalsam.*

e) Der Petroläther ist farblos und gibt mit Schwefelwasserstoffwasser keine wahrnehmbare Veränderung. Der Verdunstungsrückstand wird von Salpetersäure nicht gefärbt . . *Benzoë.*

Uncaria Gambir. Der Versuch, Gambir in British Nord Borneo zu bauen, ist sehr günstig ausgefallen, so dass die Anlagen erweitert werden sollen. Bei den ersten in Singapore angebotenen Proben war nur das Trocknen und Verpacken nicht sorgfältig genug gemacht, im Uebrigen wurde die Qualität von den Käufern gelobt und der Gehalt an Tannin wurde auch auf 27,85 % festgestellt [1]).

Ueber eine *Verfälschung von Gambir* in Bombay berichtete Prebble [2]). Von Singapore eingeführte Würfel, die ein weit besseres Aussehen als die gewöhnliche Waare zeigten, indem sie in ihrer Form weit regelmässiger als dieses und an den Ecken nicht zerbrochen, ausserdem aber aussen von gleichmässiger dunkel zimtbrauner Farbe und innen heller erschienen, erwiesen sich als stark stärkemehlhaltig. Mit Aether erschöpft gab es nur 26 % lösliche Materie, während reines Gambir mindestens zur Hälfte sich in Aether löst. Der Aschengehalt betrug 8 %.

1) Kew Bulletin 78, 139, durch Pharm. Journ. and Trans. 1893, No 1205, 81. 2) Pharm. Journ. Transact. 1893, Juli 6, 21.

Mikroskopische Unterschiede zwischen Catechu und Gambir; von E. Gilson [1]). Bekanntlich ist wohl behauptet, aber nicht bewiesen worden, dass Catechu (Cutsch) und Gambir chemisch verschieden seien. Im Handel werden diese beiden Extracte auseinandergehalten, doch scheint es, dass das letztere gegenwärtig nachlässiger behandelt wird und dadurch oft das gleiche Aussehen erhält, wie das Catechu aus Pegu. In Hamburg wird bisweilen dem Gambir, Terra japonica, die Form des Catechu gegeben. Catechu, das Extract der Acacia Catechu, sowohl als das Gambir von Uruparia Gambir Baillon (Uncaria Gambir Roxburgh) bestehen ganz vorwiegend aus dem in heissem Wasser ziemlich reichlich löslichen, in reinem Zustande weisslichen Catechin, das sich bei langsamer Abkühlung krystallinisch ausscheidet. Auch in Aether ist es gut löslich, doch erhält man niemals wohl ausgebildete Krystalle des Catechins. Werden seine wässerigen Auflösungen rasch eingedampft, bis sie nach dem Erkalten zu erstarren vermögen, so kann das Product Catechu sowohl als Gambir, je nach Umständen mikrokrystallinisch oder gänzlich amorph ausfallen. Das Catechu aus Pegu ist gewöhnlich vorwiegend amorph, das Gambir, besonders das früher in hübschen Würfeln dargestellte, mehr krystallinisch. Das Mikroskop gibt darüber Auskunft, ob die Droge amorph oder krystallinisch sei, nicht aber kann danach entschieden werden, welches der beiden genannten Extracte vorliegt. — Gilson hat den guten Gedanken gehabt, zu prüfen, ob sich nicht vielleicht Reste der oben angeführten Mutterpflanzen in der Waare erkennen lassen, was zu erwarten war, insofern als Catechu und Gambir nicht mit grosser Sorgfalt dargestellt werden. Es kam nur darauf an, das Catechin in geeigneter Weise wegzunehmen, was mit Wasser, Ammoniak, Alkohol oder Aether zu erreichen ist, am besten aber mit verdünnter Essigsäure von 1,041 spec. Gew. Bringt man kleine Stücke Catechu oder Gambir mit der Säure zusammen, so kann man nach einigen Stunden eine trübe Auflösung des Catechins abgiessen und gelangt nach öfterer, vorsichtiger Wiederholung dieser Behandlung schliesslich zu einem Rückstande, welcher wesentlich aus Trümmern der Pflanzen gebildet wird, die das Extract geliefert hatten. Diese Trümmer bestehen bei Gambir hauptsächlich aus einzelligen, ziemlich dickwandigen, einfachen Haaren, und oft sitzen sie zahlreich und dicht gedrängt an kleinen Gewebefetzen, welche nach Gilson von dem Kelche der Gambirpflanze herrühren. Acacia Catechu, die Stammpflanze des Catechu, besitzt solche Haare nicht, wohl aber bieten die in angegebener Weise aus Catechu gewonnenen, in Essigsäure unlöslichen Rückstände Gefässe und Holzfasern aus dem Stamme der Acacia Catechu dar, welche mit den Trümmern der Gambirpflanze nicht verwechselt werden können.

Allerdings wird man gut thun, sich auf die hübschen von

1) Apoth. Ztg. 1893, 552.

Gilson angegebenen Merkmale nicht unbedingt zu verlassen. Denn die Art und Menge der von ihm beschriebenen und abgebildeten unlöslichen Rückstände ist bedingt von der Art und Weise, wie die beiden Extracte dargestellt werden. Bei sorgfältiger Arbeit oder wenn die Gambirpflanze im Augenblicke nicht Blüthen trägt, gelangen die bezeichnenden Haare nur in geringer Menge in das Extract. Und nicht zu vergessen ist ferner, dass man in Pegu das Catechu auf grosse Blätter, z. B. von Dipterocarpus tuberculatus ausgiesst, um es erstarren zu lassen. Dadurch können sich allerlei fremdartige Körper in das Extract verirren.

Immerhin wird es sich empfehlen, die von Gilson besprochenen Einschlüsse nöthigenfalls in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Cannabinae.

Cannabis indica. Unter *Ganja* versteht man in Indien jenes Präparat aus dem indischen Hanf, welches dort vielfach gebraucht wird, um den bekannten rauschähnlichen Zustand zu erzeugen. Diese Unsitte hat unter der Bevölkerung so zugenommen, dass man ernstlich daran denkt, durch ein Verbot auf eine Abnahme des ganja- und bhang-Genusses hinzuwirken. Der Erfolg eines solchen Verbotes dürfte zweifelhaft sein, da die Pflanze überall wächst und die Begierde nach Stimulantien namentlich bei den ärmeren Klassen kaum durch Verbote abzuschwächen sein wird [1]).

Capparidaceae.

Ueber die *Localisation der wirksamen Principien der Capparideen* hat L. Guignard [2]) Untersuchungen angestellt. Wie Verf. gelegentlich früherer Versuche (s. Jahresber. 1890, 68) gefunden hat, enthalten die Cruciferen bekanntlich ein allen gemeinsames Ferment, das Myrosin, und ein je nach der Art wechselndes Glykosid, meist myronsaures Kalium. Ferment wie Glykosid sind in verschiedenartigen Zellen localisirt. Wenn die Pflanze Kaliummyronat enthält, so entsteht durch Einwirkung von Myrosin auf diese Verbindung u. A. Senföl oder Sulfocyanallyl, bei Gegenwart anderer Glykoside ändert sich auch die Art des äth. Oeles; in manchen Cruciferen bilden sich Nitrite, welche aber stets von geringen Mengen geschwefelter Oele begleitet zu sein scheinen; in keinem Falle praeexistiren diese Oele in den Pflanzen, sie sind vielmehr stets Producte der Einwirkung von Ferment auf Glykoside. Ebenso verhält es sich bei den Capparideen. In der Wurzel von *Capparis spinosa* finden sich die Myrosinzellen zahlreich im Rindenparenchym, im sekundären Baste und im Marke, nicht im Holze. Im Stamme sind sie in der primären Rinde, im secundären Bastparenchym und im Marke anzutreffen; sie sind meist länger

1) The Pharm. Journ. and Trans. 1893, No. 1202, 26; ausführliche Mittheilungen über Haschisch und Ganja s. auch Apoth. Ztg. 1893, 380 u. 473.
2) Compt. rend. CXVII, No. 15.

als die des umgebenden Gewebes und bilden zu je 2—4 fadenförmige Gruppen. Im Blatte finden sie sich vorzugsweise im Parenchym der Spreite, die meisten sind jedoch in Blüthe und Frucht enthalten, wo kleine Gruppen von ihnen durch Theilung aus einer meristematischen Zelle entstehen. Im reifen Samen, welcher ebenfalls Myrosinzellen enthält, ist das Myrosin durch andere Inhaltsstoffe verdeckt. Auch der Embryo enthält Myrosinzellen, dagegen finden sich solche nicht im Eiweiss des Samens. Auch bei Capparis trifft das bei den Cruciferen wie bei den bitteren Mandeln bekannte Factum ein, dass die Menge des in irgend einem Pflanzentheile vorhandenen Myrosins grösser ist, als zur Zersetzung des vorhandenen Glykosids nöthig ist. Durch verschiedene mikrochemische Reactionen stellte Verfasser ferner fest, dass das äth. Oel von Capparis spinosa jedenfalls aus einem Nitrite und geringen Mengen einer geschwefelten Substanz bestehe. In den übrigen Capparisarten sind die Fermentzellen ähnlich localisirt; die Gattungen Creome, Polanisia und Gynandropis sind dagegen an wirksamen Principien viel ärmer.

Capparis heteroclita. Ueber eine *ostindische zuckerhaltige Wurzel* aus der Familie der Capparideen, die *Erdzuckerwurzel der Tamulen,* liegt eine Studie von David Hooper[1]) vor. Schon vor 70 Jahren gedachte ihrer Ainslie in seiner Materia indica als einer der Süssholzwurzel nicht unähnlichen, aber nicht ganz so süssen Wurzel, deren Abkochung als Alterativum benutzt werde. Die von ihm ausgesprochene Hoffnung, die Mutterpflanze bestimmen zu können, ist erst jetzt in Erfüllung gegangen, indem M. A. Lawson die ihm aus Tanjore mitgetheilte Pflanze als *Moerua arenaria H. F. und T.,* bekannter unter dem Namen *Capparis heteroclita Roxb.,* bestimmte. Diese bei Tanjore in den schwer zugänglichen Waldungen des Circargebirges vorkommende Pflanze, die sich auch im westlichen Himalaya und Centralindien findet, ist ein grosser, unbewehrter Klimmstrauch mit elliptischen Blättern und endständigen Doldentrauben; die Blüthe hat einen 4 spaltigen Kelch und eine 4blättrige Blumenkrone, die Staubfäden stehen auf dem Receptaculum, das ebenso lang wie die Kelchröhre ist. Die Frucht ist eine geschnäbelte, rosenkranzförmige, zwischen den einzelnen Samen tief eingeschnürte Beere von 4—5 Zoll Länge, die, unreif gekocht, zur Speise dient. Die Wurzel ist walzlich, zusammengedreht, von 1—1½ Zoll Durchmesser, frisch hellbraun, getrocknet dunkler und längsrunzelig, mit helleren Querlinien; der Querschnitt zeigt einen centralen gelben Holzkern und ähnliche, aber kleinere Holzbündel in dem wachsartig aussehenden Rindenparenchym zerstreut. In den Bazars wird sie zerschnitten in kreisförmigen Scheiben wie Colombo verkauft. Bei den Muhamedanern und Hindus gilt sie als Aphrodisiacum, Alterans und Tonicum. Bei der Bereitung der Abkochungen wird die braune äussere Parthie entfernt. Hooper fand bei mikroskopischer Unter-

1) Pharm. Journ. Transact., Jan. 7, 548; durch Pharm. Ztg. 1893, 140.

suchung in den Zellen des Parenchyms gelbe Körnchen und Oeltröpfchen. Die chemische Untersuchung constatirte Palmitin- und Oleïnsäure, sowie grosse Zuckermengen und eine kleine Quantität einer organischen Säure. Glycyrrhizin ist nicht vorhanden, der Zucker reducirt nur schwach. Beim Kochen des wässerigen, von Albuminaten befreiten Auszuges mit 1 %ig. Schwefelsäure wurden 41,2 Invertzucker erhalten. Alkaloïde und Glykoside sind nicht vorhanden.

Caprifoliaceae.

Sambucus ebulus. Ueber das Oel der Samen s. Aether organischer Säuren (Organ. Verbdgn.).

Viburnum prunifolium. Die schon vor mehreren Jahren eingeführte Droge, über welche Blanc[1]) berichtet, besteht aus der Wurzelrinde, welche in den Vereinigten Staaten, der Heimath der Stammpflanze, sogar officinell ist. V. prunifolium ist ein 3—5 m hoher Strauch, welcher sich in einer Ausdehnung von Connecticut bis Florida und im Westen bis zum Mississippi vorfindet. Die Rinde besteht aus kleinen, glänzend purpurbraunen Stücken, welche mit Warzen und schwarzen Flecken besetzt sind. Die von älteren Sträuchern herrührende Rinde ist braungrau. Die Korkschicht ist zart und lässt sich leicht abziehen, die Innenseite ist glatt und weissglänzend. Der Bruch ist kurz. Die Rinde ist geruchlos, aber von zusammenziehendem und ein wenig bitterem Geschmack. Allen hat aus der Droge eine braune, harzige, bittere Substanz, ein gelbgrünes, neutrales, bitteres, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Harz dargestellt, welches in allen Puncten dem von Kramer aus Viburnum Opulus erhaltenen Viburnin entsprach. Es sind ferner in der Droge enthalten: Baldriansäure, Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Tannin und anorganische Stoffe. Der therapeutische Werth der Droge ist nun durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dieselbe wird für ein wirksames Tonicum und Sedativum des Uterus gehalten, und soll selbst in verzweifelten Fällen nicht im Stiche lassen. Man bedient sich vor Allem des Fluidextractes, welches in Dosen von 2—10 g pro die, bei habituellem Abortus sogar 3 stündlich bis zu einem halben Theelöffel gegeben werden kann. Von der Tinctur giebt man 20—25 Tropfen mehrmals täglich und das Viburnin wird in Dosen von 5—10—15 Centigramm verschrieben.

Celastraceae.

Catha edulis. Die Blätter dieser in Arabien, Aegypten, Abyssinien u. s. w. einheimischen Pflanze (Kat) besitzen ähnliche Eigenschaften wie Kaffee und Thee, ohne dass es indessen gelungen wäre, in ihnen Coffeïn nachzuweisen (Flückiger fand nur eine gelbe, ölige, dickflüssige Substanz, Kathin genannt). Da sich die Blätter in neuerer Zeit immer mehr im europäischen Handel ein-

1) Revue de therapeut. med. chirurg. 1892, 632.

bürgern, so ist die Wiedergabe einer pharmakognostischen Studie der Pflanze von E. Collin[1]) hier wohl am Platze. Dieselbe wird in Arabien mit Sorgfalt angebaut. Die Stecklinge werden im dritten Jahre ihrer sämmtlichen Blätter beraubt, worauf sich im nächsten Jahre neue Triebe entwickeln, die von geringer Qualität als Cat. moubarreh verkauft werden, worauf im zweitfolgenden Jahre wiederum Triebe entstehen, die unter dem Namen Cat. methani als beste Qualität gelten. Nach 3 Ruhejahren erntet man von neuem. Der Haupthandelsplatz für die getrockneten und in kleine Bündel geschnürten Triebe ist Aden, wo jährlich 1400 bis 1500 Kameelladungen ankommen. Die mit einem 5—10 mm langen Stiele versehenen Blätter mit lederartiger, glatter, länglich lanzettlicher Spreite von 0,8 bis 0,11 m Länge und 0,5 m Breite sind kurz gezähnt, frisch schön dunkelgrün an der Oberfläche, blasser bis röthlich an der Unterfläche. Der sehr starke Mittelnerv ist unterseits röthlich und entsendet ein weitmaschiges Adernetz. Die Blätter sind geruchlos, gekaut speichelerregend und bitterschmeckend. Die Epidermis besteht aus Zellen mit gekrümmten Wänden und besitzt nur an der Unterseite des Blattes Spaltöffnungen wie Krystalle; letztere sind sternförmig und meist zu mehreren in benachbarten Zellen gruppirt. Im Mesophyll finden sich unter der Blattoberfläche 2 Schichten von Palissaden, auf welche nach innen ein grosslückiges, unregelmässiges Gewebe folgt, welches besonders unter den Palissaden Krystallzellen enthält. Das Grundgewebe des bikonösen Mittelnerven zeigt besonders an der Unterseite zahlreiche Krystallzellen. Der centrale Fibrovasalstrang besteht aus einem oben offenen Holzcylinder, der von weichem, krystallführendem Phloëm und sich an dieses anschliessenden Gruppen von Bastfasersträngen umgeben ist. Zu beiden Seiten des Mittelstranges, an der oberen Seite, liegt je ein Gefässbündel von gleichem Baue wie jener. Die dünnen, die Blätter der Droge begleitenden Zweige besitzen eine Epidermis mit verdickten und gefärbten Aussenwänden. Das Rindenparenchym besitzt 3—4 Reihen polyedrischer, lückenlos verbundener, etwas lanzential gestreckter Zellen, auf welche nach innen rundliche, durch Intercellularräume verbundene Zellen folgen, von denen viele Krystalle enthalten. Unterhalb der Endodermis liegen Gruppen mechanischen Gewebes, worauf ein krystallführendes Phloëm, alsdann ein mächtiger, von Markstrahlen durchzogener Holzkörper und im Centrum ein ebenfalls krystallführendes grosszelliges Mark folgen. Die Araber kauen Catha zur Erlangung von Kraft oder Munterkeit, die Bewohner von Yemen benutzen die Droge vor dem Antritt langer Märsche, die Somali schreiben ihr eine opiumähnlich erregende Wirkung zu. Jedenfalls stimmen alle Beobachtungen darin überein, dass die Pflanze ein ähnliches Excitans wie Thee oder Kaffee ist, was M. Leloup auch auf experimentellphysiologischem Wege festgestellt hat. Collin schliesst seine Studie mit

1) Journal de Pharm. et de Chem. 1893, II, 337.

dem Hinweise darauf, dass die Droge ihrer durstlöschenden Eigenschaft wegen bei den Kolonialtruppen gute Dienste leisten könne; ihre Anwendung geschieht als Infusum (5 bis 15 g auf 1 Liter Wasser) als Tintcur oder Fluidextract.

Chenopodiaceae.

Chenopodium album. Ueber die chemische Zusammensetzung und die Ausnutzung der Samen der weissen Melde als Nahrungsmittel s. Nahrungs- u. Genussmittel.

Ambrina. Mit dem Namen *Païco* bezeichnet man in Chile die blühenden Zweigspitzen von *Ambrina ambrosioïdes* und *Ambrina chilensis,* welche dort als Stomachicum und gegen katarrhalische Erkrankungen der Verdauungswege angewendet werden. Man schreibt diese Wirkung einem Gehalt an ätherischem Oele zu, welches von gelber Farbe ist und einen charakteristischen Geruch besitzt. Aus der Droge bereitet man ein Elixir, Païcoline genannt. Zu diesem Zwecke erschöpft man 400,0 g der Droge im Percolationsapparat mit 600,0 g Alkohol und fügt nach dem Filtriren 400,0 g Sirup. simpl. hinzu. Von diesem Elixir wird ein Esslöffel voll vor jeder Mahlzeit genommen. Das Fluidextract der Droge kommt in Dosen von 20 bis 30 Tropfen zur Anwendung, das Pulver zu 0,2 g in Oblaten und wenn nöthig gemeinsam mit Cascara sagrada [1]).

Clusiaceae.

Garcinia collina. Das *Gummiharz* dieser Neucaledonischen Pflanze ist vergleichbar mit dem Gummigutti und fliesst als gelber Saft aus Einschnitten, welche in die Rinde des Baumes gemacht werden. Es ist orangefarben, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Amylalkohol, Aether und Petroläther leicht löslich. E. Heckel und F. Schlagdenhauffen [2]) isolirten eine weisse krystallinische Substanz von der Zusammensetzung C 71,993 %; H 7,911 %; O 20,096 %. Dasselbe war in den Lösungsmitteln des Gummiharzes löslich, in den beiden Aethern indessen etwas weniger. Der Schmelzpunct lag bei 235°, darüber hinaus erhitzt, wurde er zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten befanden sich Krystalle von Pyrocatechin. Das aus dem natürlichen Producte abgeschiedene Harz verhielt sich in alkoholischer Lösung wie Tannin in gefärbter Lösung. Mit dem Gummi Gutti zeigt das Gummiharz viel Uebereinstimmung namentlich in Bezug auf Gallusgerbsäure. In der folgenden Tabelle finden sich einige analytische Daten von

a, Gummiharz von Garcinia collina,
b, „ „ Garcinia morella,
c, d, „ zweier andrer Arten:

1) durch Pharm. Ztg. 1893, 458. 2) Répertoire de Pharm. 1893, 193.

	Harz, lösl. in Petroläther	Harz und Zucker löslich in Alkohol	Gummi löslich in Wasser	Lignin (Differenz)	Feuchtigkeit
a	73,1	1,8	15,0	5,8	4,3
b	72,9	0	19,4	4,3	unbest.
c	72,4	0	21,8	0	4,8
d	71,6	0	24,0	0	4,8

Aus der analogen Zusammensetzung schliessen die Verf., dass das Gummiharz von G. collina ebenfalls abführende Eigenschaften besitzt.

Combretaceae.

Terminalia Chebula. Ueber Chebulinsäure, die Gerbsäure der Myrobalanen, siehe unter Organische Verbindungen.

Compositae.

Artemisia maritima. Ueber die *Bestandtheile des Wurmsamens* hat E. Jahns[1]) Untersuchungen angestellt und neben dem Bitterstoff Santonin zwei organische Basen, Betaïn und Cholin, nachgewiesen. Ersteres ist zu etwa 0,5 %, letzteres zu annähernd 0,1 % vorhanden. Zur Darstellung der Basen würde gepulverter Wurmsamen mehrmals mit heissem Wasser ausgezogen, dann der Auszug mit Bleiessig und Soda gefällt, das entbleite Filtrat concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt, welches einen harzartigen Bitterstoff, sowie in Lösung gegangene Spuren von Santonin wegnimmt. Aus der wässerigen Flüssigkeit wurden dann die Basen nach Zusatz von Schwefelsäure durch Kaliumwismutjodid gefällt und aus dem mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschenen Niederschlage durch Digestion mit frisch gefälltem Silbercarbonat isolirt. Die Trennung der Basen geschah durch die Behandlung der Hydrochloride mit kaltem absoluten Alkohol, in welchem salzsaures Cholin leicht löslich ist, während salzsaures Betain kaum gelöst wird. — Der oben erwähnte, neben Santonin vorhandene harzartige Bitterstoff stellte nach Beseitigung eines beigemengten indifferenten Harzes eine gelbe, harzartige Masse von bitterem Geschmack dar, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe und reducirt alkalische Kupferlösung, ammoniakalische Silberlösung und wird, obwohl stickstofffrei, doch durch einige Alkaloïdreagentien gefällt. Letztere Eigenschaft theilt er mit dem Santonin (und der Santoninsäure), dem er anscheinend auch in

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 1493.

Bezug auf wurmwidrige Eigenschaft an die Seite zu stellen ist. Obwohl in reinem Zustande sehr schwer löslich in Wasser, geht er doch reichlich in den heissen, wässerigen Auszug des Wurmsamens über und dürfte die Wirksamkeit eines solchen wenigstens zum Theil bedingen. Dieser Bitterstoff könnte vielleicht mit demjenigen der Artemisia gallica identisch sein.

Als eine sehr einfache und sichere *Methode, die Echtheit bezw. Güte von Flores Cinae festzustellen,* wird von A. Astolfi[1]) folgende bezeichnet: Ungefähr 1 g der fraglichen Droge wird gepulvert und mit circa 10 cc absolutem Alkohol einige Zeit geschüttelt. Hierauf wird zum Kochen erhitzt, filtrirt, ein Stückchen Kaliumhydroxyd zugesetzt und nochmals erwärmt. Ist die Waare gut, so zeigt sich eine sehr deutliche Rothfärbung, ist sie erheblich verfälscht, so ist die Farbe gelbroth, und waren überhaupt keine echten Flores Cinae vorhanden, so färbt sich die Probe nicht im geringsten.

Cynara Scolymus. In einer früheren Arbeit hat L. Lévy gezeigt, dass das Inulin der Artischocken mit Hilfe von Trehalose in vergährungsfähigen Zucker umgewandelt werden kann. Jetzt ist es Lévy[2]) auch gelungen, aus den Artischocken-Knollen durch Hefezusatz Alkohol zu erzeugen. Die gewaschenen und zerschnittenen Knollen werden mit dem Vierfachen ihres Gewichtes Wasser von 60°, in welchem 2 % Kaliumbitartrat gelöst sind, behandelt. Dieser Process wird nach dem Abgiessen nach 4—5 Stunden wiederholt. Die vereinigten Flüssigkeiten, welche ein spec. Gew. 1,03—1,04 besitzen, werden durch Aufkochen dreimal sterilisirt und dann die Gährung durch Hinzufügen von Hefe eingeleitet. Durch Einleiten eines sterilisirten Luftstromes wird dieselbe beschleunigt, so dass dieselbe bei einer Temperatur von 20—25° C. in drei Tagen vollendet ist. Der Alkohol kann dann in gewöhnlicher Weise durch Destillation gewonnen werden.

Blanc[3]) berichtet über *Grindelia robusta.* Nach der Ansicht amerikanischer Aerzte ist die G. robusta nicht selten mit anderen Arten der Grindelia untermischt. Als solche werden genannt: G. squorrosa (vorherrschend), integrifolia, inuloïdes, glutinosa, hirsutula oder rubricaulis. Medicinisch werden alle Theile der Pflanze verwendet, besonders aber die Blätter und Blüthenköpfchen, da sie die Träger des Harzes sind. Man stellt drei Präparate dar: ein Fluidextract, eine Tinctur und ein alkokolisches Extract. Zur Darstellung des Fluidextractes verwendet man eine Mischung von drei Theilen Alkohol von 95° und zwei Theilen Wasser.

Nach *Linwood Libby* enthält die Grindelia folgende Bestandtheile:

1) ein flüchtiges Oel von brauner Farbe, unangenehmem Geruch, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und fetten Oelen. Salpetersäure zerstört den Geruch, Schwefelsäure färbt es blutroth.

1) Bollettino Chimico-Farmaceutico; durch Pharm. Ztg. 1893, 333.
2) Compt. rend. CXVI, 1381. 3) Revue de thérapeutique medico-chirurg. 1893, 656.

2) ein Oleoresin von grüner Farbe, löslich in Kalilauge. Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung ein saures Harz, welches zum Theil in Aether, vollständig in Alkohol löslich ist. Es besitzt den specifischen Geruch und Geschmack der Pflanze.

3) ein festes Harz, welches sich zwischen den Fingern erweicht und ebenfalls den Geruch und Geschmack der Pflanze besitzt.

Eine grosse Anzahl amerikanischer Aerzte haben mit der Grindelia bei Asthma, Keuchhusten, Emphysem etc. vorzügliche Erfolge erzielt. Ausserdem wird die Grindelia äusserlich bei Verbrennungen, Vaginitis, Katarrh der Harnröhre angewendet. Es wird ausserdem bei schmerzhaften Hautkrankheiten und bei den Entzündungen der Haut empfohlen, welche durch Rhus toxicodendron hervorgebracht werden. (Vergl. auch Schneegans: Grindelia robusta Repert. d. Pharmacie 1893, 7 und 21.)

Helianthus annuus. Die *Cultur der Sonnenblume in Russland,* deren Samen theils als solche genossen, theils zur Bereitung von Sonnenblumenöl dienen, hat bedeutende Ausdehnung gefunden. Während sie 1881 eine Fläche von 147,000 ha umfasste, waren 1887 schon 282,000 ha damit bepflanzt[1]).

Helianthus tuberosus. Ueber Kohlehydrate aus Topinamburs s. Kohlehydrate (Organ. Verbdgn.).

Inula Helenium. Ueber Inulin s. Kohlehydrate (Organ. Verbdgn.).

Liatris spicata. Diese Pflanze ist ein einheimisches, perennirendes Kraut, welches auf Wiesen und feuchten Gründen der mittleren und südlichen Staaten angetroffen wird. Das Rhizom besitzt ½ Zoll im Durchmesser, ist gewunden und von brauner Farbe. Der Geruch ist balsamisch, der Geschmack etwas bitter. — Das Rhizom enthielt nach Will. F. Henry[2]) 8,13 % Feuchtigkeit und 5,35 % Asche. Der Auszug mit Petroleumäther hinterliess einen Rückstand von 2,80 %, welcher aus Fett, Wachs und kautschukähnlicher Substanz bestand. Diese letztere war amorph, von hellgelber Farbe und wurde beim Hinzufügen von conc. Schwefelsäure dunkelbraun. Der ätherische Auszug betrug 3,15 %, derjenige mit absolutem Alkohol 2,29 % und der wässerige 26,53 %. Ausserdem wurden 4,86 % Albuminoide und 16 % Inulin aus dem Rhizom erhalten. Alkaloïde sowie Glykoside konnten nicht nachgewiesen werden, so dass der Droge irgend welche Wichtigkeit in Bezug auf ihre medicinische Wirksamkeit nicht zugeschrieben werden kann.

Pyrethrum roseum. Das *kaukasische Insektenpulver* hat Jos. Malfatti[3]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die mikroskopischen Merkmale der einzelnen Blüthentheile von Chrysanthemum cinerariaefolium, der Stammpflanze der dalmatinischen Insectenpulver, sind von Hanausek (s. Jahresber. 1892, 70) näher

1) durch Pharm. Ztg. 1893, 413. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1892, 603. 3) Pharm. Post 1893, 165.

untersucht worden. Der Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, diese Beobachtungen auch auf das kaukasische Insectenpulver (Chr. roseum) auszudehnen. Bezüglich der von Hanausek angegebenen mikrochemischen Reactionen bemerkt Malfatti, dass dieselben auch bei Chr. roseum zutreffen. Der Fruchtknoten zeigt im jugendlichen Stadium keine Verschiedenheiten, sobald das Köpfchen aber aufgeblüht ist, zeigt der Fruchtknoten der Röhrenblüthen unmittelbar unter der Epidermis eine einzellige ringförmig geschlossene Schicht von sklerotischen Zellen, welche perlschnurförmig verdickt sind und zahlreiche Oxalatdrusen enthalten. Die Epidermis ist sehr durchsichtig, in Wasser stark quellbar und enthält in jeder Zelle ein Häufchen winziger nadelförmiger Krystalle, welche in Schwefelsäure sehr schwer löslich sind. — Die Epidermiszellen des Pappus sind eckig polygonal, nicht gestreckt. Die Samenhaut besteht aus derbwandigen, axial gestreckten, eigenthümlich unregelmässig untereinander verschobenen, lückenlos gefügten, porenfreien Zellen. In dem Kranz von Gefässbündeln befinden sich einzelne sehr kleine Oxalatdrusen. — Die sämmtlichen Zellen des Griffels sind von einem braunen Pigment erfüllt. — Das Mesophyll der Corolle ist äusserst zartzellig und besonders an der Basis der Blüthe erfüllt von einer grossen Anzahl von Oxalatdrusen. Die Aussenseite ist mit vielen Drüsenhaaren besetzt, die Cuticula mit Streifung versehen. — Die Unterseite der Zungenblüthe besitzt welligbuchtige Epidermiszellen, welche gegen die Basis hin fast rechteckig werden, die ganze Fläche ist mit verschieden langen, sehr dünnen Krystallnadeln übersät, welche weder von Kalilauge, noch Schwefelsäure, noch Aether angegriffen werden. — Die zartwandigen Zellen des Mesophylls besitzen allseitig Ausstülpungen und zwar besonders deutlich an den beiden Seiten, wo sie die Berührungspunkte zwischen den einzelnen Zellen bilden. — Die äussere Epidermis der Hüllkelchblüthen ist mit Keulendrüsen versehen und namentlich gegen die Basis mit T-Trichomen. Ausserdem finden sich vereinzelt Peitschenhaare. Diese besitzen stets einen vierzelligen Stiel, wovon die drei unteren Zellen kurz und mit gelbem Inhalt erfüllt sind, während die vierte, oberste beinahe dreimal so lang ist und keinen gefärbten Inhalt besitzt. Der Rand besteht aus einer einzigen Zellenlage, ist mit braunem Inhalt erfüllt und besitzt ebenfalls weder Haare noch Spaltöffnungen. Auch der Blüthenstiel ist vom Verfasser anatomisch zergliedert und ebenso wie die vorhergehenden Untersuchungen mit einer grossen Zahl vorzüglicher Abbildungen versehen. — Als besondere Merkmale für Chr. roseum lassen sich folgende aufstellen: Der Fruchtknoten besitzt 9—10 Rippen, die Cuticula ist verkorkt mit zahlreichen Oxalatdrusen. Der Pappus ist kronenförmig, der Rand glatt, Zellen aussen und innen eckig — polygonal, Spiralzellen fehlen. Oxalatdrusen. Die Röhrenblüthe besitzt an der Innenseite der Corollzipfel ein Bündel von 5—6 zu kurzen Papillen ausgewachsenen Zellen. Oxalatdrusen sternförmig, T-Trichome fehlen. Die Pollenkammer besteht aus Spiralzellen, die Filamente

zeigen vor dem Connectiv eine sackartige Verbreiterung, deren kubische Zellen sich an der Längsseite leicht trennen. Die Zungenblüthe besitzt 4—6 Hauptrippen, die Epidermis der Innenseite fast quadratische Zellen, T-Trichome fehlen. Die Krystallnadeln sind wetzsteinförmig. Der Hüllkelch zeigt eine braune Umrandung, die Faserplatte geht langsam in das Parenchym über, nach aussen nicht direct an die Epidermis schliessend. Steinzellen fehlen. Ausser den anderen Trichomen sind Peitschenhaare vorhanden. — Hervorzuheben ist, dass bei Chr. cinerariaefolium nur Einzelkrystalle vorkommen, bei Chr. roseum dagegen Oxalatdrusen. Die Fragmente der Hüllkelchblätter sind bei ersterer Pflanze weiss, bei letzterer dagegen braun. Alle anderen Merkmale sind in der pulverförmigen Droge entweder garnicht oder doch nur bei sehr eingehender Untersuchung aufzufinden.

Solidago rugosa. Die während der Monate August und September blühende Pflanze erreicht eine Höhe von 6 Fuss und ist rauh behaart. Die von Will. Oberhauser [1]) vorgenommene Analyse hat namentlich eine beträchtliche Menge ätherischen Oels, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht zu erhalten ist, ergeben. Dasjenige der Blüthen ist farblos, von einem specifischen Gewichte gleich 0,8456 bei 15° C., während das Oel der Blätter eine strohgelbe Farbe und ein spec. Gewicht von 0,8502 besitzt. Der Geruch beider erinnert an Origanum. Der Siedepunct der eine grosse Menge Terpen enthaltenen Oele liegt bei 130° C. Alkaloïde und Glykoside finden sich in der Pflanze nicht.

Coniferae.

Picea excelsa. Ueber den *medicinisch-therapeutischen Werth der Fichtenrinde* berichtet Adam. [2]) Bereits seit 1888 verwendet derselbe frische, nicht getrocknete Fichtenrinde zu Bädern, so zwar, dass in einem grossen, geschlossenen eisernen Kessel die schon viele Stunden vorher eingeweichte, also macerirte, in Stücken geschnittene Rinde durch zuströmenden Dampf stundenlang zu einer dunkelbraunen, schwachsauren Brühe ausgekocht wird, die kannenweise zugesetzt, dem Bade einen harzig terpentinartigen Geruch, eine schöne burgunderweinähnliche Farbe und einen seifenartigen Schaum verleiht. Indicirt sind die Bäder bei Krankheiten der Nerven (Neurasthenie, partiellen Lähmungen, Migräne, Morbus Basedowii, Hysterie etc.), bei mangelhafter Ernährung und Constitution (Bleichsucht, Diabetes, Katarrhen, Skrophulose, englischer Krankheit etc.), bei Circulations- und Athemnoth, bei Magenkatarrhen und Hämorrhoidalbeschwerden, bei Erkrankungen der Harnwege (chronischen Katarrhen, Bright'scher Nierenkrankheit), bei weiblichen Sexualleiden aller Arten, endlich bei vielen Hauterkrankungen (Schweisse, Eczem, Urticaria, Prurigo etc.) Eine andere Anwendungsform des Fichtenrindenauszuges ist die

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 122. 2) Durch Apoth. Ztg. 1893, 209.

zu Inhalationen; dieselben sind indicirt bei chronischen Katarrhen der Nase, des Rachens, der Athmungswege etc.; neben der örtlichen besitzen sie noch eine allgemeine Wirkung, indem sie sich dem Gesammtorganismus gegenüber stärkend, kräftigend, umgestaltend erweisen. Seit Jahresfrist wird auch ein Extractum Corticis Piceae excelsae von der Concentration dicken Honigs in den Handel gebracht; dasselbe wird zu gleichen Zwecken wie die Bäder gebraucht. Ferner giebt es ein pulverförmiges Extract, welches innerlich wie Tannin gegeben, äusserlich zu Einstreuungen bei Katarrhen, zu Gurgelwässern, bei Geschwüren, Hauterkrankungen etc. gebraucht wird. Auch ein krystallisirtes (! Ref.) Extract, welches in Wasser löslich ist, soll dargestellt worden sein, endlich war Verf. in der Lage Rindenzahnseife und Rindenwaschseife vorzulegen, womit die Reihe der Fichtenrinden-Arkana vorläufig geschlossen zu sein scheint. — Eine Art Analyse der Fichtenrinde wurde von Councher veröffentlicht. Sie lautet: a. in Wasser lösliche Substanzen: 1. Gerbende Stoffe 11,69 %. 2. Nichtgerbende Stoffe 8,94 %. 3. Extractasche 0,68 %. b. in Wasser unlösliche Substanzen 64,25 %. c. Wasser 14,50 %. — Ausser dem Gerbstoffe kommen für die Wirkung hauptsächlich Harz und äth. Oele in Betracht, deren Gehalt ca. 4 % und mehr beträgt.

Abietinsäure. Auf Grund zahlreicher Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen von Abietinsäuren, die auf verschiedene Weise aus mehreren Colophoniumsorten dargestellt waren, giebt H. Mach[1]) der Abietinsäure die Formel $C_{19}H_{28}O_2$. Dass frühere Autoren eine andere Zusammensetzung gefunden haben, rührt nach Ansicht des Verfassers daher, dass dieselben mit unreiner Substanz gearbeitet haben. Die reine Abietinsäure hat einen constanten Schmelzpunct. Es gelang die Darstellung eines mit obiger Formel übereinstimmenden sauren Kaliumsalzes.

Für *Colophonium* wurden von E. Dieterich[2]) folgende Werthe erhalten: Spec. Gew. = 1,076—1,079; Säurezahl 162,40—175,47; Jodzahl 146,65—180,16. Zur Beurtheilung wird die Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Säurezahl für ausreichend erachtet.

Ueber den *Nachweis von Colophonium im Dammarharz;* von Ed. Hirschsohn.[3]) Nach Hirschsohn kann man aber das Verhalten des Dammars und Colophoniums gegen Salmiakgeist zur Erkennung einer Verfälschung benutzen. Colophonium wird von der wässerigen Ammoniakflüssigkeit ziemlich leicht zu einer opalisirenden Flüssigkeit gelöst, und kann aus dieser das Harz mit einer Säure gefällt werden. Schüttelt man Dammar im gepulverten Zustande mit Ammoniakflüssigkeit, so erhält man einen gelblich oder röthlich gefärbten Auszug, der beim Uebersättigen mit Säure entweder keine oder eine nur schwache Opalescenz zeigt. Zur Prüfung werden 2 g des zu untersuchenden ge-

1) Monatsh. f. Chem. 1893, 14, 186; Chem. Ztg. 1893, 17, 436.
2) Helfenb. Annal. 1892. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1892, 609.

pulverten Dammarharzes mit 20 cc Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht übergossen, gut durchgeschüttelt und nach viertel- oder halbstündigem Stehen filtrirt; hierauf wird das klare oder nur schwach opalisirende Filtrat mit Essigsäure übersättigt. Ein 5 % Colophonium enthaltendes Dammarharz scheidet hierbei einige Flocken aus; ein 10 % Colophon enthaltendes giebt starke Abscheidung; eine 20 %ige Mischung lässt sich nicht mehr filtriren, da die ganze Masse zu einer Gallerte erstarrt.

Für *Dammarharz* wurden von E. Dieterich [1]) Jodzahlen von 113—192 erhalten; diese Daten sind mithin zur Beurtheilung des Dammarharzes werthlos. Dagegen ergab die Nachprüfung der Methode von Hirschsohn zum Nachweis des Colophoniums, dass dieselbe brauchbar ist und noch 5 % Colophonium nachzuweisen gestattet.

Terebinthina Chios, communis und Veneta. Bei Untersuchung von 2 Proben Th. Chios, 5 Proben Th. communis und 12 Proben Th. Veneta erhielt E. Dieterich [2]) folgende Grenzwerthe.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Terebinthina Chios . .	47,13— 48,53	19,13—21,47	66,26— 70,00	—
Terebinthina communis .	110,02—140,93	2,80— 8,40	113,87—149,83	186,16
Terebinthina Veneta . .	67,20—101,73	5,60—47,30	103,60—119,93	129,22—201,28

Hierzu ist zu bemerken, dass die untersuchten venetianischen Terpentine mit den hohen Säurezahlen und der niedrigen Esterzahl für verfälscht gehalten werden. Auf Grund der durch Untersuchung mehrerer selbst gesammelter Terpentinsorten erzielten Resultate glaubt Dieterich, dass man von einem käuflichen venetianischen Terpentin die Säurezahl 65 bis 75, die Esterzahl 38 bis 50 und demgemäss die Verseifungszahl 110 bis 125 verlangen kann. Vorzuziehen sind Sorten, welche 70 Säurezahl und 50 Esterzahl aufweisen; die Bestimmung der Jodzahl hat sich als zwecklos erwiesen.

Zur *Unterscheidung des Birkentheers vom Tannentheer* sind nach Ed. Hirschsohn [3]) folgende Merkmale geeignet: Guter und reiner Birkentheer zeigt ein spec. Gewicht von 0,926—0,945 bei 20° C. und diejenigen Birkentheere gelten als die besseren, welche das niedrigere spec. Gewicht besitzen; die Birkentheere zweiter Sorte haben ein spec. Gewicht von 0,953 bis 0,987 bei 20° C. und sind als mit Tannentheer oder einem anderen Theer versetzt anzusehen. — Reiner Birkentheer giebt mit Wasser geschüttelt (1 Theer und 10 Wasser) einen fast farblosen Auszug,

1) Helfenb. Annal. 1892. 2) Helf. Annal. 1892. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, Nr. 42.

der sauer reagirt und mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 Eisenchlorid, 1000 Wasser) versetzt, sich grün färbt. 5 cc des Wassers mit 2—3 Tropfen Anilin und 4—6 Tropfen Salzsäure versetzt, geben eine gelbliche Mischung, bei den Birkentheeren zweiter Sorte wird hierbei gewöhnlich eine rothe Färbung erhalten. — 1 Vol. Birkentheer mit 20 Vol. Petroläther gemischt, ergiebt ein Filtrat von hellgelbbrauner Färbung, welche beim Schütteln mit dem gleichen Vol. einer wässerigen Kupferacetatlösung (1 Kupferacetat, 1000 Wasser) nicht in grünlich verändert wird; die Birkentheere zweiter Sorte geben hierbei gewöhnlich eine grünliche Färbung des Petroläthers. — Reiner Tannentheer zeigt ein spec. Gewicht von 1,02—1,115 bei 20° C. Der Wasserauszug des Tannentheers ist gelblich gefärbt, reagirt sauer und wird von einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 Eisenchlorid, 1000 Wasser) roth gefärbt. 5 cc des Wassers mit 2—3 Tropfen Anilin versetzt, geben eine mehr oder weniger intensiv roth gefärbte Mischung, welche mit Chloroform geschüttelt, letzteres intensiv roth färbt. Der Petrolätherauszug des Tannentheers (1 Vol. Theer, 20 Vol. Petroläther) mit einem gleichen Vol. Kupferacetatlösung geschüttelt (1 Kupferacetat, 1000 Wasser), nimmt eine grünliche Färbung an. 1 Vol. Tannentheer giebt mit 9 Vol. 90 %ig. Alkohol eine klare Lösung; ist die Lösung trübe, so würde dies auf Birkentheer, Kerosin, Kerosinrückstände etc. deuten.

Cannaceae.

Die als Nutz- und Heilpflanzen gebrauchten *Cannaceen Brasiliens* wurden von Th. Peckolt[1]) besprochen. Im Ganzen ist deren medicinische Bedeutung nicht gross. Der in den Gärten allgemein gezogenen und vielfach verwilderten Canna indica L. werden diuretische Eigenschaften nachgerühmt. Man benutzt eine Tinctur aus dem Wurzelstock zu 8 bis 12 Tropfen als Tonicum. Eigentlich brasilianische Species sind: Canna coccinea Ait., C. edulis Ker., C. latifolia Rosc., C. lanuginosa Rosc., C. glauca L., C. Warszewiczii Dietr. und C. denudata Roscoe. C. coccinea stellt eine selten bis 1 m hohe Pflanze mit langgestreckt ovalen, fein zugespitzten Blättern und carminrothen, gepaarten Blüthen dar. Die glänzend schwarzen erbsengrossen Samen werden als Schmuck, der Wurzelstock gebraten bei den Indianern als Speise, auch zur Bereitung eines leicht verdaulichen Stärkemehls benutzt. In dem frischen Wurzelstock sind 0,039 % eines scharfen Weichharzes enthalten. Das Stärkemehl, welches darin zu 2,2 % vorhanden ist, bildet deutlich geschichtete, einfache Körner mit excentrischem, am scheinbaren Ende liegendem Hilum. Eine Tinctur der Samen dient als Tonicum. Weiter ist zu nennen C. edulis Ker., mit kriechendem, fleischigem Rhizom, blutrothem, 2 m hohem Stengel und purpurrothen Blüthen. Am meisten medicinisch benutzt wird C. latifolia Rosc. Der 3—5 m hohe Stengel

1) Pharm. Rundsch. New-York 1893, 257.

ist wollig bekleidet, die Blätter sind breitoval, kurz zugespitzt, die Blüthen gepaart, lebhaft roth. Ein Decoct der Blätter dient zum Waschen der Wunden und als Gurgelwasser bei Angina. Von C. lanuginosa dient ein Decoct als Klystier bei Hämorrhoidalbeschwerden, und die gepulverte Wurzel mit Cecropiakohle als beliebtes Zahnpulver. Von C. glauca (mit goldgelben Blüthen) dient das Decoct der Blätter zu Waschungen des Gesichts bei Sommersprossen. Von C. denudata, mit goldgelben Blüthen, wird das Decoct des Wurzelstockes bei Asthma und Störungen der Menstruation und mit Zucker versetzt als Hustensirup benutzt.

Connaraceae.

Cangoura. Ueber eine pharmakognostische Beschreibung dieser Pflanze hat Gotera berichtet (s. Jahresbericht 1892, 78). Renson hatte nun in die für Säugethiere so giftigen, für Vögel aber ungiftig sein sollenden Samen die Hoffnung gesetzt, dass sie als Arzneimittel bei cerebralen Affectionen verwendbar sein würden, aus welchem Grunde Robert[1]) physiologische Versuche mit dem Mittel angestellt hat, bei denen sich sämmtliche angewendete Samen und auch das Fluidextrat aus denselben als vollkommen wirkungslos erwiesen. Robert schreibt diesen Befund der Zersetzung zu, welche das Gift beim Trocknen der Samen erleidet, einer Erscheinung, welche auch bei den scharfen Bestandtheilen anderer Pflanzen bekannt ist, wie beispielsweise bei Arum maculatum, Ranunculus acris, Sedum acre, Caladium u. a.

Convolvulaceae.

Ipomoea Purga. Ueber die *Jalape des Handels und das Jalapin;* von C. E. Robinson.[2]) Es soll derzeit schwer sein, eine den Ansprüchen gerechte Jalape zu erhalten, deren Mindestgehalt an Harz in der Brit. Pharmak. auf 10 % normirt ist. Die Pharmakopoe der Vereinigten Staaten von 1882 forderte 12 %; früher redete man sogar von einem Gehalt von 13 bis 14 %. Nach Squibb's Untersuchungen vom Jahre 1888 liefert die Jalape kaum mehr als 7,5 % Harz. Cripps zeigte indess, dass der mittlere Gehalt der zur Zeit auf dem Markt befindlichen Droge doch höher ist, als Squibb angab, von 34 Proben enthielten 14 nicht weniger als 10 %, 8 dagegen weniger als 7,5 %. In allerletzter Zeit wurden wieder Muster von 8, 13 ja 14 % untersucht. Doch scheint es nicht ganz zweifellos, dass sich der Harzgehalt in der gegenwärtigen Jalape gegen früher vermindert hat. Verfasser untersuchte nun 10 Muster auf folgende Art: Die Droge wurde vermittelst continuirlicher Perkolation in einem Extractionsapparat mit Spiritus ausgezogen, dieser verdampft, das erhaltene Harz in Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen, dann bis zur völligen Erschöpfung mit Aether behandelt, hierauf der Rückstand abermals getrocknet und gewogen, um den in Aether löslichen Antheil zu bestimmen. Das Ergebniss war folgendes:

---

1) Centralbl. f. d. klin. Med. 1893 Nr. 44. 2) Pharm. Journ. Transact. 1893 Nr. 1227, 531.

Muster	Procentgehalt an Harz	Menge des in Aether löslichen Harzes
A	7,57	27,16
B	12,16	9,42
C	16,9	8,33
D	12,07	11,35
E	9,91	11,55
F	11,82	16,46
G	10,20	17,73
H	17,7	9,0
I	12,19	22,96
K	9,87	20,06

B. C. H. machten den Eindruck einer sehr guten, D. E. den einer ausgezeichneten Waare, während die übrigen Muster alle verdächtig, einige geradezu sehr schlecht waren. Mit Ausnahme von A. lieferten alle einen sehr hohen Procentsatz von Harz, aber der bei einzelnen hohe Betrag des in Aether löslichen Antheils giebt der Vermuthung Raum, dass man es mit nicht officinellen Jalapesorten oder gar mit Verfälschung zu thun hatte. —

Jalapin wird gewöhnlich dargestellt, indem man die gepulverte Jalape mit Alkohol auszieht, bis zur leichten Trübung Wasser zufügt und dann mit Thierkohle versetzt. Nach längerer Digestion und Aufkochen wird die Flüssigkeit abfiltrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, um Gummi und Zuckerstoffe zu entfernen, und hierauf wieder getrocknet. Hiernach wäre das Jalapin des Handels ein reines und entfärbtes Harz der Ipomoea Purga. Die Untersuchung von 5 Handelmustern Jalapin ergab, dass sie alle aus der echten Jalape dargestellt waren. Sie wurden zuerst eine Stunde lang bei 100 ° C. getrocknet und hierauf solange mit Aether behandelt, bis der in Aether lösliche Antheil erschöpft war, alsdann bis zu einem constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Das Resultat war folgendes:

Muster	Feuchtigkeit	In Aether löslicher Antheil	In Aether unlöslicher Antheil
1	6,29 %	4,36 %	89,08 %
2	6,64 „	4,22 „	89,14 „
3	6,33 „	3,79 „	89,88 „
4	6,84 „	5,67 „	87,49 „
5	6,08 „	5,80 „	88,12 „

Der Umstand, dass in allen Fällen der Feuchtigkeitsgehalt nahezu der ganz gleiche war, lässt die Vermuthung zu, dass derselbe lediglich nur der atmosphärischen Luft entstammt. Der geringe Betrag des in Aether löslichen Antheils im Jalapin, verglichen mit dem im Resina Jalapae ist auffallend. Entweder wird durch den Entfärbungsprocess etwas von den in Aether löslichen Antheilen zurückgehalten, oder dieselben werden durch den kleinen Wasserzusatz bis zur Trübung theilweise ausgefällt, oder die von den Fabrikanten zur Darstellung von Resina Jalapae bekanntlich ver-

wendete geringwerthigere Jalapewurzel enthält an und für sich eine kleine Menge des in Aether löslichen Harzes. Noch einige Worte in Betreff der Namen Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ und Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$, die von englischen und nicht englischen Fachschriftstellern mit verschiedener Bedeutung gebraucht werden. Nach Mayer ist Convolvulin das nicht in Aether lösliche Harz der Jalape und bildet bei weitem den grössten Theil des officinellen Jalapeharzes, Jalapin ist der in Aether lösliche Antheil und identisch mit Scammonin aus der Scammoniumwurzel.

In einer in England eingeführten Collection von *Jalape* fand H. C. Greenish[1]) nicht weniger als drei verschiedene Sorten, nämlich drei an Convolvulus orizabensis erinnernde Convolvulaceenwurzeln und eine vierte, wohl nicht zu den Windengewächsen gehörige, dagegen keine echte Jalape. In der zuerst genannten Wurzel fanden sich Milchsaftzellen und Raphidenbündel in Ueberfluss, das Xylem der Fibrovasalstränge gut entwickelt, aber die Stärkemehlkörnchen waren weit kleiner als bei Convolvulus orizabensis. In der zweiten Wurzel fand sich eine Anzahl mit klarem, gelblichem Harz gefüllter und raphidenhaltiger Zellen, aber keine Milchsaftbehälter. In der dritten Wurzel fehlten die secernirenden Zellen ganz, dagegen waren Oxalatkrystalle ganz ausserordentlich häufig. — In Bezug auf Jalape mag hier übrigens die Angabe von J. C. Umney[1]) Platz finden, wonach die schon früher von Flückiger gemachte Angabe, dass die Jalape des Handels immer schlechter wird und einen den Anforderungen der British Pharmacopoeia entsprechenden Harzgehalt nicht mehr darbietet, auf Wahrheit beruht. Jalape mit 15—18 % reinen Harzes, wie sie vor 20 Jahren nicht selten war, ist jetzt nicht mehr zu haben (s. oben).

Cornaceae.

Alangium Lamarckii. Ueber das Alkaloïd Alangin s. Alkaloïde; über die Pflanze selbst s. die Mittheilungen im Jahresber. 1892, 81.

Cucurbitaceae.

Ueber die *Localisation der wirksamen Bestandtheile der Cucurbitaceen;* von M. L. Braemer.[2]) In dem ersten Theile dieser Arbeit giebt der Verfasser eine historisch-kritische Uebersicht der bisher bekannten Thatsachen, sowie eine ausführliche anatomische Beschreibung aller Organe der Cucurbitaceen. Der zweite Theil behandelt die specielle Untersuchung der Cucurbitaceen: Bryonia dioica, Ecballium Elaterium, Citrullus Colocynthis. Die beiden Glykoside: Bryonin und Colocynthin sind amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Säuren, unlöslich in Aether und einem Ueberschuss von Alkali. Das Elaterin lässt sich mit Säuren

1) Pharm. Journ. Tr. 1893, 323 u. 392; durch Pharm. Ztg. 1894, 44.
2) Toulouse 1893.

nicht spalten, krystallisirt in hexagonalen Tafeln ist in Wasser, Glycerin und Aether unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. Als Reactionen benutzte Verfasser die Färbung mit reiner Schwefelsäure oder in Verbindung mit Phenol, vanadinsaurem oder molybdänsaurem Ammonium.

Das Bryonin färbt sich mit reiner Schwefelsäure blutroth, mit Fröhde'schem Reagens grünroth, mit Mandelin'schem Reagens (H_2SO_4 + metavanadins. Ammonium) blutroth, in blauviolett übergehend. Mit einer Lösung von Silbernitrat ($^1/_{100}$) in Wasser oder Glycerin erhält man einen rothen Niederschlag, der schliesslich nach mehreren Tagen schwarz wird. Das Colocynthidin giebt mit den drei Schwefelsäurereagentien eine kirschrothe Farbe. Das Elaterin wird von reiner Schwefelsäure blutroth gefärbt. Schwefelsäure und Phenol (1 + 1) geben eine carminrothe Farbe. — In dem Zellgewebe der Pflanze sind besondere Elemente, Idioblasten, enthalten, welche mit diesen wirksamen Stoffen erfüllt sind. Diese Idioblasten sind geradlinige oder gebogene, gegliederte Schläuche, deren Länge nach der Art der Organe variirt. Sie sind vollständig angefüllt mit einer halbflüssigen feinkörnigen, gelblichen Masse, welche mit Reagentien dieselben charakteristischen Färbungen liefert, wie die oben erwähnten Substanzen ausserhalb des Zellgewebes. Die Wände geben Cellulosereaction. In keinem Falle verhalten sich die Querwände anders als die Seitenwände. Sie geben weder die Reaction der Callose, noch lässt sich die Spur eines siebartigen Durchbruches nachweisen. Diese Schläuche sind in allen Organen vorhanden, sie finden sich zerstreut an der Peripherie der Gefässbündel. Nach ihrem morphologischen und histochemischen Verhalten nähern sie sich den gegliederten Milchröhren den Campanulaceen und Convolvulaceen. Der Verfasser ist bestrebt gewesen, durch eine grosse Anzahl von Abbildungen seine Ausführungen zu unterstützen. Eine weitere Arbeit soll der Entwickelungsgeschichte dieser Elemente gewidmet werden.

Bryonia alba und B. dioica. Ueber die *wirksamen Bestandtheile der Bryoniawurzel* hat H. Masson[1]) Untersuchungen angestellt. Dieselbe enthält mindestens zwei wirksame Bestandtheile. Der eine löst sich im Wasser und Alkohol und ist in Aether unlöslich, der andere löst sich in Alkohol und Aether und ist dafür in Wasser unlöslich. Letzterer ist im Safte der Wurzel als eine alkalische Verbindung enthalten, die durch verdünnte Säuren, ja selbst durch grosse Mengen Wassers zerlegbar ist. Zur Darstellung des schon länger bekannten Bryonins hat man bekanntlich zwei Verfahren. 1. Verwandlung des gereinigten Saftes in Extractform, Behandeln desselben mit Alkohol und Versetzen des alkohol. Extractes mit Wasser (Dulong), oder 2. Fällung des wässerigen Extractes durch bas. Bleiacetat, Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff und Behandeln mit Alkohol (Brandes und Firnhaber). Nach dem ersten Verfahren ist die

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, T. XXVII. 300—307.

Trennung des Bryonins von dem es begleitenden Harze eine unvollständige, überdies enthält das erstere auch noch Salze, Farbstoffe u. s. w. Nach der zweiten Methode macht sich die Trennung nicht viel besser, denn beide wirksamen Bestandtheile werden gleichmässig mit dem Farbstoff durch die Bleisalze niedergeschlagen, deren hierauf durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säuren das glykosidische Bryonin verändern. Nach beiden Vorschriften ist das Bryonin zuletzt durch Waschen mit Aether vom Harze zu befreien, ohne dass man befriedigende Resultate erzielt. Das Verfahren des Verfassers lässt die beiden wirksamen Principe in möglichst reinem Zustande erhalten. Die frisch geschälte, in runde Stücke geschnittene, dann getrocknete, hierauf grob gepulverte Rinde wird mit 3 %iger wässeriger Salzsäure in der Kälte vollständig ausgezogen, der mit destillirtem Wasser nachgewaschene Rückstand wird getrocknet. Die filtrirte wässerige saure Flüssigkeit wird ganz und gar mit Gerbsäure ausgefällt, der sich bildende compacte Niederschlag mit $^{3}/_{10}$ %iger Salzsäure und hernach mit destillirtem Wasser angerieben. Hierauf filtrirt man die Lösung behufs Abscheidung des Eiweisstannates und zersetzt sie durch Zinkoxyd. Die so erhaltene Masse wird mit kaltem destillirten Wasser aufgenommen und bei niederer Temperatur abgedampft. Man erhält so das unreine Bryonin. Aus dem mit dest. Wasser nachgewaschenen und getrockneten Rückstand erhält man mittelst methodischer Erschöpfung durch 95 %ig. Alkohol das unreine Harz der Bryonia. Das unreine Bryonin wird gereinigt, indem man es mit der gleichen Menge kalten destillirten, mit $^{5}/_{10}$ % Salzsäure versetzten Wassers aufnimmt, und die trübe Flüssigkeit so lange dialysirt, als sie noch die geringste Spur Säure enthält. Die Operation ist beendet, wenn ein kleines, zur Trockene verdampftes Durchschnittsmuster in wasserfreiem Alkohol ganz und gar löslich ist und bei der Veraschung keinen Rückstand zeigt. Andernfalls muss man nach nochmaligem Zufügen von Säure aufs Neue dialysiren. Die dialysirte, filtrirte und zur Trockne verdampfte Masse wird durch möglichst wenig Alkohol aufgenommen und hernach durch überschüssigen, wasserfreien Aether gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das unreine Harz wird zur weiteren Reinigung längere Zeit mit angesäuertem Wasser geknetet, dann in kochendem Wasser vertheilt, getrocknet und durch wasserfreien Aether aufgenommen, nach dessen Verdampfung das reine Bryoresin hinterbleibt. Das reine Bryoresin ist weiss, amorph, sehr bitter, löslich in Wasser und Alkohol, vollständig unlöslich dagegen in wasserfreiem Aether und in Chloroform. Es ist je nach der Concentration seiner Lösung mehr oder weniger rechtsdrehend, erweicht sich bei 190—195° und zersetzt sich erst über 208°. Es präcipitirt Tannin, ammoniakalisches Bleiacetat, und seine Lösung in absolutem Alkohol trübt sich auf Zusatz der geringsten Alkalimenge, denn die Alkaliverbindungen sind in Alkohol völlig unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst Bryonin mit braun-

rother, uncharakteristischer Färbung, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Gleichzeitig bildet sich ein in Wasser nicht mehr löslicher Niederschlag. Verdünnte kochende Schwefelsäure spaltet das Bryonin in nicht krystallisirbare Glykose und in ein in Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Harz. Letzteres beträgt 83 bis 84 % des angewendeten Bryonins und wird von dem Verfasser Bryogenin genannt. Es ist eine gelbliche, amorphe, harzartige Masse, die bei 130° erweicht, bei 210° schmilzt und sich bei 250° zu zersetzen beginnt. Rotat. = a D = + 105. Das Bryogenin löst sich leicht in verdünnten alkalischen Lösungsmitteln. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte mit rother Färbung gelöst, die Lösung färbt sich beim Erwärmen schön purpurroth bis violett und bildet auf Zusatz von Wasser einen violettfarbenen Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure löst das Bryogenin ohne merkliche Färbung. Die Analyse des bei 120° getrockneten Präparates ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{19}O_2$, das Bryonin dagegen stimmt auf die Formel $C_{34}H_{48}O_9$. Seine Spaltung erfolgt nach folgender Formel

$$\underset{\text{Bryonin}}{C_{34}H_{48}O_9} + H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Bryogenin}}{2(C_{14}H_{19}O_2)}$$

Betrachtet man das Bryonin als einen Aether der Glykose, so wird die Formel folgendermaassen zu schreiben sein: $C_6H_{10}O_5$, $2(C_{14}H_{19}O_2)$. — Aus einem Kilogramm Bryoniawurzel erhält man 10 bis 12 g Bryonin. Das Bryoresin ist bei 15° weich, im übrigen amorph, von rother Farbe, verbrennbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, krystallisirbarer Essigsäure und alkal. Lösungen. Bei 60° wird es flüssig, zersetzt sich jedoch erst bei einer Temperatur von über 250°. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, spaltet das Bryoresin keine Glykose ab. Behandelt man eine concentr. Lösung von Bryoresin in absolutem Alkohol mit etwas überschüssigem Alkali und darauf mit überschüssigem wasserfreien Aether, so bildet sich ein staubförmiger, gefärbter Niederschlag von in Wasser löslichem Bryoresinat, dessen wässerige Lösung durch ammoniakal. Bleiacetat gefällt wird. Behandelt man alkal. Bryoresinat mit einem löslichen Kupfersalz, so resultirt das grüne Kupferbryoresinat. Das bei 120° getrocknete Bryoresin entspricht der Zusammensetzung $C_{37}H_{68}O_{18}$. Die alkalischen Bryoresinate bilden ziegelrothe, in Wasser und Alkohol lösliche Pulver und unter ähnlicher Form scheint das Bryoresin auch im Saft der frischen Bryonia zu existiren. Das Natriumbryoresinat hat in einer Dosis von 1 g bei Erwachsenen 8—10 Stühle hervorgerufen.

Cupressaceae.

Thuja occidentalis. Ist Thuja ein Abortivum? von A. Tschirch.[1]) Die chemischen Bestandtheile der *Thuja occidentalis* sind Thujin, Thujigenin, Thujetin, ein ätherisches Oel, zwei

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893 No. 6 u. 7.

Harze, ein Bitterstoff, eine Zuckerart, Spuren von Citronensäure, Schleim, Wachs, Chinodige Säure und Gerbstoff. Nach kritischer Sichtung der in der Litteratur über die Wirkungsweise der genannten Stoffe gemachten Angaben kommt Verfasser zu folgenden Schlüssen: 1) Thuja occidentalis ist kaum unter die Abortivmittel im engeren Sinne zu rechnen, da nirgends durch darauf gerichtete Experimente nachgewiesen ist, dass eines seiner Bestandtheile eine specifische Wirkung auf den schwangeren Uterus ausübt, es ist aber nachgewiesen, dass es secundär Abortus erzeugen kann. Ganz ebenso verhält sich Sabina. — 2) Der wirksame Bestandtheil der Thujablätter, der diese Wirkung erzeugt, ist das ätherische Oel und besonders das darin enthaltene Thujol. — 3) Thujol ist ein Gift und bewirkt schon in relativ geringen Dosen schwere Intoxicationen oder den Tod. — 4) Thujablätter sind gefährlicher als Sadebaumblätter. Wenn Abortus erfolgen soll, so muss die Dose so hoch gegriffen werden, dass der Tod infolge Entzündung der Unterleibsorgane eintritt. Sowohl bei Thuja wie bei Sabina sind Fälle bekannt, wo eine zu niedrige Dose keinen Abortus hervorrief, eine zu hohe Abortus und Tod zur Folge hatte; bei Sabina sind zudem Fälle beschrieben, wo der Tod aber kein Abortus erfolgte. Ein sicheres, wenn auch secundär wirkendes Abortivum ist also Thuja ebenfalls nicht, ebensowenig wie Sabina. — 5) Wegen der Gefährlichkeit der Thujablätter sind die Bestrebungen, den Sadebaum in unseren Anlagen auszurotten, auch auf die Thuja, den Lebensbaum auszudehnen.

Cycadaceae.

Cycas revoluta, die ursprünglich aus Ostasien stammende japanische Farnpalme, wird jetzt, wie Th. Peckolt[1]) mittheilt, in Brasilien allgemein cultivirt, ohne dass jedoch dort die Verwendung der an den Wurzelausläufern sich bildenden Knollen zu Sago stattfindet.

Dioscoreaceae.

Dioscorea Batatas ist in Centralasien einheimisch und liefert essbare Knollen von verschiedener Grösse und von graubrauner Farbe, welche in ihrer äusseren Erscheinung an kleine Kartoffeln erinnern. Fr. Wm. Meink[2]) fand in den Knollen ein Glykosid in sehr geringen Mengen, das möglicherweise identisch mit dem von Heckel und Schlagdenhauffen in den Bulbillen von Dioscorea bulbifera nachgewiesenen toxischen glykosidischen Bitterstoffe ist. Im Uebrigen ergab die Analyse folgende Resultate:

Alkoholisches Extract	Glykosid-Spuren, Fett	0,38
	Wachs	0,02
Wässeriges Extract:	Schleim	0,20
	Dextrin	0,20
	Saccharose	0,36
	Glykose	0,72
	Unbestimmte organische Stoffe	2,00

1) Pharm. Rundsch. New-York 1893 133. 2) Amer. Journ. Pharm. 1893, 123.

Alkalisch wässeriges Extract:	Pectin und Eiweiss	3,00
	Unbestimmte organische Stoffe . . .	3,40
Saures wässeriges Extract:	Calciumoxalat und Pararabin . . .	2,00
	Unbestimmte organische Stoffe . . .	2,00
Auszug mit heissem Wasser:	Stärke	1,64
	Unbestimmte organische Stoffe . . .	10,80
Auszug mit Chlorwasser:	Lignin	0,12
Rückstand:	Cellulin	3,64
	Feuchtigkeit	61,62
	Asche	1,62

Ueber die *Knollen der Dioscorea-Arten* berichtet J. M. Maisch [1]. Es sind im Ganzen ca. 150 Dioscoreaarten bekannt, welche in tropischen und subtropischen Ländern einheimisch sind und wegen ihres Stärkegehalts als Nahrungsmittel, gewöhnlich unter dem Namen „Yam" bekannt, geschätzt werden. Eine Anzahl dieser Knollen enthält ein bitteres oder scharfes Princip, welches indessen durch Kochen oder Rösten zerstört wird. So fanden Heckel und Schlagdenhauffen in den oberirdischen Knollen von Dioscorea bulbifera, welche in Gaboon-land in Centralafrika gesammelt werden, ein Glykosid, während die unterirdischen Knollen derselben Pflanze frei von dem toxischen Principe waren. Ebenso werden die in den französischen Colonien gewachsenen Knollen für vollkommen unschädlich gehalten. Die bisher über die Dioscorea-Knollen veröffentlichten Analysen sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

I. Suersen, Dioscorea sativa,
II. Payen, Dioscorea alata,
III. Boussingault, Dioscorea spec. ignot.
IV. Frémy, Dioscorea Batatas,
V. Heckel und Schlagdenhauffen, Dioscorea bulbifera, unterirdische Knollen,
VI. Heckel und Schlagdenhauffen, Dioscorea bulbifera, oberirdische Knollen,
VII. Meink, Dioscorea Batatas, oberirdische Knollen.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Wasser . .	67,58	77,05	82,6	79,8	69,234	67,445	61,62
Salze . . .	—	1,90	1,3	1,1	0,3076	1,013	1,62
Cellulose .	6,51	1,45	0,4	1,0	18,4113		
Stärke . .	22,66	16,76	13,1	16,0	3,6950		
Schleim . .	2,94				—		
Zucker . .	0,26	—	—	1,1	16,9223	31,542	36,76
Fett . . .	—	0,30	0,2		0,1584		
Harz . . .	0,05	—	—	—	—		
Albuminoide	—	2,54	2,4	1,5	1,2750		

1) Amer. Journ. Pharm. 1893 Vol. 65, 125.

Ericaceae.

Arbutus Uva ursi. Das *Urson* wurde zuerst von Trommsdorff aus den Blättern von Arbutus uva ursi dargestellt. Hlasiwetz gab ihm die Formel $C_{20}H_{17}O_2$; Rochleder und Tonner, welche aus den Blättern einer neuholländischen Epacris-Art einen, von ihnen für mit dem Urson identisch erklärten Körper isolirten, stellten die Formel $C_{10}H_{16}O$ auf. — W. H. Gintl[1]) fand dieselbe empirische Zusammensetzung, dagegen stellte die Bestimmung der Moleculargewichte auf kryoskopischem Wege die Molecularformel $C_{30}H_{48}O_3$ fest. Das Urson krystallisirt in feinen, nadelförmigen Krystallen und schmilzt in reinem Zustande bei 265°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, leicht löslich in der Wärme in Toluol, Xylol und Cumol. Von den 3 Sauerstoffatomen gehört, wie die weitere Untersuchung zeigte, eines einer Hydroxylgruppe an. Die anderen beiden sind weder Aldehyd-, noch Ketonsauerstoffe, denn es gelingt nicht, ein Oxim oder Hydrazon darzustellen. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und mit Zinkstaub erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$, was es wahrscheinlich macht, dass im Urson zwei Molecüle dieses Sesquiterpens durch zwei Sauerstoffatome verküpft sind, was unter Berücksichtigung der Hydroxylgruppe folgende Structurformel ergäbe:

$$O\left\langle\begin{matrix}C_{15}H_{24}\\C_{15}H_{23}\\|\\OH.\end{matrix}\right\rangle O$$

Vaccinium Arctostaphylos. Nachdem die Blätter der kaukasischen Heidelbeere als Theesurrogat (kaukasischer Thee) in den Handel gekommen sind, interessiren zunächst die Resultate der von A. Prshibytek schon vor mehreren Jahren vorgenommenen Untersuchungen. Nach denselben verloren sie bei 100 bis 105° C. 10,3 %, wobei der aromatische Geruch der Blätter verschwand. Es betrug die Menge des in Wasser Löslichen 58 %, Asche 4,8 %, ätherisches Oel 0,4 %. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Behandeln mit Wasser 3,3 % Rückstand. In dem wässerigen Auszuge wurde 5,7 % Gerbstoff ermittelt, nach dessen Entfernung Arbutin isolirt werden konnte. — T. Ssanotzki[2]) legte die deutlich saure Reaction des wässerigenA uszuges und Destillates der Blätter seiner Untersuchung zu Grunde und fand im Destillate 0,00163 % Ameisensäure. Aus dem wässerigen Auszuge konnte Chinasäure als tafelförmige monoklyne Krystalle isolirt werden. In dem in Alkohol unlöslichen Theil befand sich neben Arbutin noch Chinasäure, deren Gesammtgehalt zu 0,169 % ermittelt wurde. Den Gerbstoffgehalt betreffend, fand S. nach den

1) Monatsh. f. Chem. 1893, 14, 255. 2) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1893 No. 41.

einzelnen Methoden sehr widersprechende Resultate; etwa 2,5 % dürften dem wirklichen Gehalt nahe kommen.

Vaccinium Myrtillus. Caesar und Loretz berichten, dass ihnen kürzlich geschnittene Heidelbeerblätter zum Kauf angeboten worden sind, welchen etwa 50 % dem blossen Auge schwer erkenntlicher, mit der Lupe aber leicht nachzuweisender, gleichmässig zerkleinerter Folia Juglandis beigemischt waren. [1])

Ueber die *Heidelbeere* macht Th. Münzberger [2]) folgende zusammenfassende Mittheilungen. Die neuerdings vielfach in Anwendung gekommenen Heidelbeeren haben nach R. Kayser in getrocknetem Zustande folgende Zusammensetzung: Wasser 9,14 %, Mineralstoffe 2,48 %, Mineralstoffe, durch Wasser extrahirbar, 1,94 %, Extract 46,10 %, Säure, auf Weinsäure berechnet, 7,02 %, Zucker 20,13 %, Kalk 0,174 %, Magnesia 0,068 %, Phosphorsäure 0,105 %, Kali 0,630 %, Kieselsäure 0,009 %, Thonerde 0,005 %, Eisenoxydul 0,037 %, Manganoxydul 0,034 %. Auffallend ist der hohe Eisen- und Mangangehalt. Das von Rochleder und Schwarz im Heidelbeersafte aufgefunde Glykosid: Ericolin $C_{34}H_{56}O_{21}$ ist auch in Ledum palustre L., Calluna vulgaris Salisb., Rhododendron ferrugineum L. und anderen Ericaceengattungen enthalten. Es bildet ein braungelbes, amorphes, bitter schmeckendes, bei 100° zusammenklebendes Pulver, das beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Ericinol $C_{10}H_{16}O$, ein eigenthümlich riechendes Oel, gespalten wird. Früher bereitete man aus den frischen Beeren den Sirupus Myrtillorum. In den letzten Jahren wird der aus Beeren bereitete Heidelbeerwein als Arzneimittel mehrfach empfohlen und mit gutem Erfolg benutzt. Zur Stillung von Diarrhoen empfiehlt Winternitz ein frisch bereitetes Decoct, indem er die Beeren mit kaltem Wasser übergiessen und zwei Stunden lang kochen lässt. Sobald die Flüssigkeit zur dünnen Sirupsconsistenz eingekocht ist, werden die Früchte abgeseiht. Von der abgekühlten Abkochung lässt Winternitz 1—3 Kaffeelöffel in einem Tage geben und sah derselbe selbst in schweren Fällen von Diarrhoen der Phtisiker wesentliche Besserungen. Das heilende Agens glaubt W. in dem Farbstoffe erkannt zu haben, welcher sich nicht allein oberflächlich ablagert, sondern wahrscheinlich in die Epithelien eindringt. — In jüngster Zeit will man in den Blättern der Heidelbeere ein Specificum gegen Diabetes gefunden haben. In den Blättern ist Chinasäure nachgewiesen worden. Dieselben sollen vor der Reife der Beeren gepflückt werden. Für die Verschreibung werden folgende Formeln empfohlen: I. Fol Myrtillor. 15,0 (—20,0—30,0) Coque cum Aq. dest. 200,0 ad reman. 100,0. Das Decoct kann mit 0,05—1,10 Saccharin versüsst werden. S. auf 3 Tage. Ein Drittel davon auf 1 Liter Wasser verdünnt, früh und Abends zu nehmen. II. Extr. fol. Myrtillor. 5,0—7,5 Pulv. fol. Myrtillor.

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1893, 256. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 370.

q. s. u. f. pilul. N. 50. S. dreimal täglich eine Pille oder dreimal täglich zwei Pillen.

v. Oefele[1]) erklärt die scheinbare zuckervermindernde Wirkung von Präparaten aus Heidelbeerblättern für eine Täuschung, welche auf nichts anderes zurückzuführen sei, als darauf, dass der in den Heidelbeerblättern enthaltene Arbutingehalt den Urin linksdrehend mache und so den rechtsdrehenden Effect des Harnzuckers bis auf 0 zu paralysiren vermöge. Aus diesem Grunde hatte auch Weil, welcher in der Allgem. med. Centralzeitung die Myrtilluspräparate empfahl, die Fehling'sche Methode zur Prüfung des Harnes verworfen und die Polarisationsmethode empfohlen, während gerade umgekehrt aus oben angegebenem Grunde nur die Fehling'sche Zuckerprüfung im Stande sei, richtige Resultate zu geben. Erweisen sich die Bemerkungen Oefele's als zutreffend, so liegt hier allerdings ein eigenthümlicher Fall der Selbsttäuschung vor. Diese Selbsttäuschung kann freilich, wie Oefele selbst zugiebt, trotzdem eine Besserung des Allgemeinbefindens durch Suggestion herbeiführen, wenn nämlich der Patient, der seinen Urin bei verschiedenen Analytikern untersuchen lässt, plötzlich überall einen günstigen Bescheid über die Abnahme seines Zuckergehaltes bekommt.

Euphorbiaceae.

Croton Eluteria. Copalchirinde ebenso wie andere fremde Crotonrinden wurden von Th. Waage[2]) in den neueren Cascarillenmusteren nicht gefunden, der bezügliche Passus im Arzneibuche könnte daher wegbleiben, zumal andere, ungleich häufigere, wichtigere und gefährlichere Verwechselungen darin bekanntlich nicht aufgenommen sind. Das zuweilen in der Cascarilla vorkommende Holz wäre besser auszulesen.

Croton Tiglium. Die von Siegel[3]) unter Robert's Leitung untersuchte *Crotonoleïnsäure* war von ersterem nur zum Theil direct aus Crotonöl dargestellt worden, die übrige entstammte der Merck'schen Fabrik in Darmstadt. Behufs Darstellung von Crotonol wurden 230 g des letzteren auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 40 g Baryumhydrat in Wasser unter stetem Umrühren verseift, worauf die Barytseife sich am Grunde der braunen Flüssigkeit ansammelte. Letztere wurde abgegossen und die Barytseife auf dem Wasserbade mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis ihre braune Farbe einer hellgelben gewichen war. Die aus Verbindungen mehrerer Fettsäuren bestehende gelbe Seife wurde nun mit Aether behandelt, welcher nur das Oleat und Crotonoleat des Baryums löst; nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand mit 90 %ig. Alkohol behandelt, in welchem sich nur Crotonoleat löst. Nach der Verdampfung des Alkohols wurde die Crotonoleïnsäure durch verdünnte Schwefelsäure abgetrennt und

---

1) Pharm. Centralh. 1893 No. 22. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 3) Bull. of Pharm. 1893; durch Apoth.-Ztg. 1893, 596.

mit Wasser so lange gewaschen, als Schwefelsäure und Silbernitrat das Wasser noch trübten. Die Ausbeute betrug 9 %. — Die von Merck bezogene Säure wurde durch Verseifung etc. gereinigt und aus ihr 30 % einer Lösung reiner Säure gewonnen, welche mit der selbst bereiteten vollkommen identisch war. — Die dickflüssige Säure besitzt ein spec. Gewicht von 0,9896, sie wird bei + 6° C. fest, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und sehr scharfen Geschmack, der sich noch in Verdünnungen von 1:300,000 bemerkbar macht. Sie ist in jedem Verhältnis mit Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Eisessig mischbar und zersetzt sich leicht unter dem Einfluss von alkoholischer oder wässeriger Kali- oder Natronlauge unter Bildung einer braunen Masse. Der einzige Weg, um eine Alkaliverbindung der Crotonoleïnsäure zu erhalten, war der, dass man letztere im Ueberschuss mit Natrium- oder Kaliumcarbonat in zugeschmolzenen Röhren zusammenbrachte. Die gefärbte Lösung, welche zum grössten Theile aus Kalium- resp. Natriumcarbonat bestand, wurde dann mit einem Ueberschusse von Kochsalz versetzt, worauf sich eine geringe Menge von Natrium-, resp. Kaliumcrotonoleat ausschied. Auf Lackmus wirkt die Säure kaum ein, dagegen stark auf Phenolphthaleïn. Die Elementaranalyse ergab für sie die Formel $C_{10}H_{18}O_3$, die Crotonoleïnsäure gehört also zur Reihe der Ricinoleïnsäure. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dass die Formel verdreifacht werden müsse. Bei der Oxydation der Säure mit Permanganat entstanden Sebacin- und Oxalsäure. — Bei der Destillation der rohen Crotonoleïnsäure des Handels geht eine sehr charakteristische Substanz von Crotonölgeruch in das Destillat über, welche eine enorme Reizkraft besitzt und von ausserordentlicher Giftigkeit ist.

Daphniphyllum bancanum. Die baumartige, auf Banka einheimische Pflanze hat zerstreute, 2,5 dm lange und ungefähr 8 cm breite, eiförmige, oben zugespitzte, fiedernervige, ganzrandige, gestielte Blätter; die in den Blattachseln büschelweise sitzenden Blumen sind ohne Corolle; der verwachsen-blättrige, tiefgespaltene Kelch fällt bei den männlichen Blumen bald ab, bleibt aber bei den weiblichen noch lange Zeit an der Frucht erhalten. Das eiförmige Ovarium enthält zwei Fächer, jedes mit zwei Eichen; die fleischige Frucht ist aber einfächerig und einsamig. Das Androeceum besteht aus 5—10 Staubblättern, deren zweifächrige Antheren durch eine Seitenspalte aufspringen; die Staubfäden sind dick und rund. M. Greshoff stellte aus dem Baste das Alkaloïd *Daphniphyllin* dar, dasselbe findet sich auch im Samen und in den Blättern. Das Daphniphyllin erwies sich nach Versuchen von P. C. Plugge[1]) vorzugsweise als Herzgift. Es verursacht Abnahme der Frequenz ohne vorhergehende Beschleunigung, Unregelmässigkeit der Herzbewegungen und schliesslich Stillstand in der Diastole.

Jatropha Curcas ist in heissen Klimaten, Central-Amerika

1) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 1893, 266.

und auf den Antillen etc. einheimisch. Ein bis zwei Samen genügen, um die heftigsten Vergiftungserscheinungen hervorzubringen. Die Frucht der Jatropha Curcas ist eine dreifächerige Kapsel, welche drei von drei Seiten zusammengedrückte, eiförmige, 0,5 bis 0,7 g schwere Samen enthält. Die Samenschale besteht aus einer schwarzen, runzeligen, weisslich punctirten, nicht glänzenden, harzigen Epidermis und einer braunen festen, zerbrechlichen und mit einer dünnen papierartigen Membran ausgekleideten Innenschicht. 100 Theile des Samens enthalten 41,50 Theile Schale und 58,46 Theile Kern. Durch Extraction mit Aether erhielten Arnaudon und Ubaldini[1]) aus den Samen 29 % eines dickflüssigen, fast farblosen Oeles von 1,915 specifischem Gewicht. Durch die Einwirkung des Lichtes färbt sich das Oel gelb und giebt nach längerem Stehen einen aus festem Fett bestehenden Bodensatz. Der Geruch ist unangenehm und ein wenig scharf. Frisch dargestelltes Oel reagirt neutral, Eisen oder Gerbsäure sind in demselben nicht nachzuweisen. Es ist löslich in kaltem Alkohol; ein Tropfen löst sich in 2 Tropfen absolutem Alkohol. Beim Schütteln des Oeles mit wenig Alkohol erhält man einen Rückstand, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und sich erst in grossen Mengen Alkohol löst. Auf Grund dieser Eigenschaften glaubten die Verfasser das Curcasöl mit dem Ricinusöl vergleichen zu können. Die Samen enthielten 7,2 % Wasser, 37,5 % Fett, der Samenkern 4,8 % Asche. Bei der Verseifung des Fettes erhielten die Verfasser eine flüchtige Fettsäure und aus der festen Fettsäure Caprylalkohol. Der Samenkern enthielt Albumin und Glykose, die Schale einen Farbstoff, welcher Seide ohne Beize sehr gut grau färbte. Das giftig wirkende Princip beabsichtigen die Verfasser noch aufzusuchen.

Ueber die *toxischen Bestandtheile von Jatropha Curcas* bringt Kobert einen Bericht, in welchem es sich um eine Reihe von Untersuchungen handelt, welche unter seiner Leitung von Siegel[2]) ausgeführt worden waren. 1. *Curcin.* Bereits früher hatte Kobert im Verein mit Stillmark und Hirschheydt in den vom Oele befreiten Ricinussamen ein sehr giftiges Toxalbumin gefunden; denselben reihte sich alsdann das Abrin (aus Abrus precatorius) an, und neuerdings das Curcin, ein aus den geschälten und vom Fett befreiten Samen von Jatropha Curcas L. gewonnenes Toxalbumin, welches im lebenden Organismus Brechen und blutige Diarrhoe hervorruft. Es bewirkt intravasculäre Coagulationen, schliesslich Obstructionen und Zerreissen der Gefässe. Zu seiner Unterscheidung von anderen Toxalbuminen im vergifteten Körper giebt es bis jetzt noch keine Methode. — Das Curcin zersetzt sich sehr leicht durch Wärme über 50° oder durch complicirte Fällungsmethoden, indem es in eine unwirksame Modification übergeht. — 2. Curcas-Oel. Es wurde früher als feststehend be-

1) Moniteur scientifique 1893, 447. 2) Bull. of Pharm. 1893; durch Apoth. Ztg. 1893, 596.

trachtet, dass dasselbe das Triglycerid der Ricinoleïnsäure enthalte. Siegel zeigte nun, dass dies nicht der Fall sei, wogegen es leicht sei, aus dem Oele Palmitin, Myristin und ein bis dato unbekanntes Fett zu isoliren. Behufs Darstellung des letzteren wurde die Kaliseifenlösung des Curcas-Oels fractionirt, mit kalt gesättigter Barytlösung gefällt. Die Fettsäuren der ersten Fraction waren hart und bestanden aus Palmitinsäure. Nächstdem wurde butterförmige Isocetinsäure erhalten, welche ein Gemisch von Palmitin- und Myristinsäure ist; eine weitere Fraction gab nur das Baryumsalz der Myristicinsäure, die letzte gab eine flüssige Fettsäure, welche unter 13° C. fest wird. Die Analysen ergaben für die Säure die Formel $C_{15}H_{28}O_3$, sie gehört also zur Ricinoleïnsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_3$ und unterscheidet sich von der Ricinoleïnsäure durch ein Minus von C. Das Natriumsalz hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{27}NaO_3$. Bei der Oxydation mit Permanganat giebt die „Curcinoleïnsäure" (so nennt Kobert die Säure) Sebacinsäure, Buttersäure und etwas Oxalsäure. — Die physiologische Wirkung des Curcas-Oels ist, je frischer das letztere ist, desto intensiver; sie ist erheblich stärker als die des Ricinusöls, aber schwächer als die des Crotonöls; wenige Tropfen bewirken Durchfall und Brechen.

Jatropha macrorrhiza. Das wirksame Princip der Wurzel konnte von Siegel[1]) durch Alkohol oder kochendes Wasser extrahirt werden, es ist aber kein Toxalbumin. Seine Wirkung ist kräftig abführend; im Darmkanal verursacht es in grösseren Dosen Entzündungen. Weitere Mittheilungen über die Substanz sind in Aussicht.

Jatropha Manihot. E. Ewell und W. Wiley[2]) haben die sog. süsse Cassava von Florida einer genauen Untersuchung unterworfen und folgende Bestandtheile festgestellt:

	Geschälte Wurzel		Rückstand von der Stärke-Gewinnung	Wurzelrinde	
	frisch	trocken		frisch	trocken
Wassergehalt	61,30	—	—	61,30	—
Aetherextract	0,17	0,44	0,30	0,66	1,70
Proteinstoffe	0,64	1,66	1,02	2,29	5,91
Stärke	30,98	80,06	64,64	—	—
Rohfaser	0,88	2,26	10,68	3,83	9,89
Asche	0,51	1,31	1,42	2,02	5,23
Unbestimmb. Stoffe	5,52	14,27	21,94	29,90	77,27

1) Bull. of Pharm. 1893; durch Apoth. Ztg. 1893, 596. 2) Pharm. Journal and Trans. 1893, No. 1196, 968.

Durch ein gewöhnliches Schlämmverfahren wurden aus der ungeschälten Wurzel 25,9 % Stärke erhalten, während eine ansehnliche Menge noch in dem Rückstande verblieb. Ausserdem enthielt die Wurzel 0,015 % Cyanwasserstoffsäure, welche indessen durch Kochen der Wurzel leicht zu zerstören ist. Die Asche enthält nur wenig Mineralstoffe, so dass die Pflanze auf einem leichten Boden gedeihen muss. Aus der Stärke können gewonnen werden: Tapioca, Glykose, Alkohol und Rohrzucker, so dass der Pflanze ein hoher ökonomischer Werth beigelegt werden muss.

Mallotus philippinensis. Gehe & Co.[1]) haben ein besonderes Verfahren gefunden, durch welches es möglich sein soll, aus jeder Rohwaare mit beliebig hohem Aschengehalt eine *Kamala mit nicht mehr als 5 % Aschengehalt* herzustellen.

Die Darstellung einer Kamala von nicht über 6 % Asche auf trockenem Wege ist nach Th. Waage[2]) gegenwärtig wieder unerfüllbar, die Londoner Auctionswaare enthält bis zu 70 % Sand. Die von Gehe in den Handel gebrachte Sorte mit etwas über 5 % Asche dürfte auf nassem Wege gereinigt sein, da sie eine ganz abweichende Farbe besitzt.

Ueber eine *verfälschte Kamala* berichtete H. Greenish[3]). Die in Rede stehende Droge bildete ein dunkelbraunes Pulver und haftete an den Fingern. Bei näherer mikroskopischer Untersuchung wurde eine Verfälschung mit den gepulverten Blüthen von Carthamus tinctorius sowie den Pollenkörnern dieser Pflanze und mit nicht näher festzustellenden Pflanzentheilen leicht erwiesen. Die Asche betrug 16 %. Das Vorkommen von Sand und Insekten lässt darauf schliessen, dass die Droge nicht nur sehr sorglos gesammelt, sondern auch mangelhaft aufbewahrt worden ist. Da die Menge dieser Bombay-Kamala ca. 7½ cwts beträgt, so dürfte immerhin ein Versuch gemacht werden, dieselbe in den Handel zu bringen.

Pietro Bartolotti[4]) untersuchte drei Sorten *Kamala*, eine natürliche, eine gereinigte und eine nach der Ph. G. III gereinigte Waare. Der Wasser- und Aschengehalt stellte sich wie folgt:

	Wasser	Asche	Asche in Trockensubstanz
Natürliche Kamala	4,22	34,38	35,90
Gereinigte	4,19	30,09	31,40
Nach der Ph. G. III gereinigte	3,86	6,82	7,09

Verfasser findet, dass das Rottlerin $C_{11}H_{10}O_3$, beziehungsweise Mallotosin $C_{18}H_{16}O_5$ von Anderson, A. G. Perkin, W. H. Perkin und Jawein identisch ist mit dem Kamalin von E. Merck. Verfasser schlägt für diese Körper den Namen Rottlerin vor. Die Derivate desselben sind meist amorph und verharzen leicht. Schüttelt man die Lösung des Rottlerins in überschüssiger, verdünnter Sodalösung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein Oel

1) Frühjahrsbericht 1893. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153.
3) Pharm. Journ. and Trans. 1893, No. 1185, 746. 4) Atti R. Accad. dei Lincei Rom. (5) 2, I, 571—76; durch Chem. Centralbl. 1893, II, No. 11.

ab, welches bald erstarrt; nach wiederholtem Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wird Dibenzoylrottlerin $C_{11}H_8O_3(C_7H_5O)_2$ oder besser $C_{18}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$ als ein gelbes Pulver erhalten, welches sich in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel sehr leicht auflöst. Ausser den beiden so charakterisirten Hydroxylsauerstoffatomen enthält das Rottlerin noch ein Ketonsauerstoffatom, denn es konnte auch ein Hydrazon des Rottlerins $C_{11}H_{10}O_2(N_2H.C_6H_5)$ dargestellt werden, indem letzteres auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazin erwärmt wurde. Aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes wurde mit Petroläther das entstandene Hydrazon als flockiger Niederschlag ausgefällt, welcher nicht krystallisirt erhalten wurde. Die Zusammensetzung des Dibenzoylrottlerins, wie des Hydrazons weist in gleicher Weise darauf hin, dass für das Rottlerin die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ die wahrscheinlichere ist.

Ueber die *Bestandtheile der Kamala* stellte auch A. G. Perkin[1]) neuerdings eingehende Untersuchungen an, welche zunächst aus drei Handelsproben 52,5 bezw. 56,4 und 46,4 % Asche ergaben. Aus dem ätherischen Auszuge wurde braunes Harz gewonnen, aus dem 6 verschiedene Substanzen isolirt werden konnten. Hiervon ist eine, ein gelber krystallinischer Farbstoff nur in Spuren vorhanden, die 5 anderen, nämlich Rottlerin, das neue Isorottlerin, ein Wachs und zwei Harze, eines von hohem, das andere von niedrigem Schmelzpunct, bilden die Hauptheile. Ausserdem enthält die Kamala eine geringe Menge ätherischen Oeles, welches der schwach erwärmten Droge den eigenartigen Geruch verleiht und durch Behandlung mit Dampf völlig abzutreiben ist. Behufs Isolirung der einzelnen Bestandtheile wurde es vortheilhaft gefunden, die Kamala zunächst mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren, da hierdurch das Isorottlerin und eines der Harze nicht in Lösung gehen. Beim Eindunsten des Schwefelkohlenstoff-Auszuges krystallisirt das Rottlerin, der Hauptbestandtheil der Kamala, in dünnen, lachsfarbenen Plättchen heraus, die bei 191—191,5° schmelzen. Auch bei wiederholtem Umkrystallisiren wurde es nicht rein gelb erhalten, wie es die Beschreibung Anderson's darstellt und es ist wahrscheinlich, dass das Rottlerin dieses Autors mit einer Spur des gelben krystallinischen Farbstoffes verunreinigt war, welcher sich neben Rottlerin in den ersten Auszügen findet. Mit Aetzkali auf 150° erhitzt, liefert das Rottlerin Benzoesäure, Essigsäure und einen amorphen Körper, ebenso durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. In letzterem Falle lässt sich die Bildung von Benzaldehyd nachweisen und es ist wahrscheinlich, dass dieser Körper eines der ersten Oxydationsproducte ist. Bei Behandlung mit kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 liefert das Rottlerin neben Oxalsäure zwei neue Säuren vom Schmelzpuncte 282° und der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_9$ bezw. $C_{17}H_{16}O_9$; dieselben werden vollkommen getrennt durch

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1208, 158.

Umkrystallisiren aus Alkohol. Kochende Salpetersäure zersetzt das Rottlerin unter Bildung von Oxalsäure und einer zweibasischen Säure $C_{18}H_{10}O_9$, welche bei 232° schmilzt und ein krystallinisches Silbersalz $C_{18}H_8O_9Ag_2$ liefert. Diese Säure wird auch durch Einwirken von siedender Salpetersäure auf die eben erwähnten Säuren $C_{17}H_{14}O_9$ und $C_{17}H_{16}O_9$ erhalten. Durch Einwirkung schwächerer Salpetersäure oder Eisessig werden letztere Säuren nicht erhalten, dagegen Oxalsäure, eine harzige Substanz und eine ganz geringe Menge eines krystallinischen Körpers, wahrscheinlich Benzoesäure. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert das Rottlerin ein Diacetylderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. Das Moleculargewicht des Rottlerins dürfte nach den vorläufigen Versuchen 485 betragen. — Das Harz vom niedrigen Schmelzpunct gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche mit den von Anderson erhaltenen fast übereinstimmten und der Formel $C_{12}H_{12}O_3$ entsprachen, und es ist wahrscheinlich, dass die etwas höheren Zahlen jenes Autors auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Dieses Harz ähnelt dem augenscheinlich nahe verwandten Rottlerin in den meisten Eigenschaften, und da die Zusammensetzung desselben gegenüber der des Rottlerins ein Mehr von CH_2 aufweist, so wurde zuerst an einen Methyläther gedacht, was sich aber hinfällig erwies, da mit Jodwasserstoff keine Spur Methyljodid erhalten werden konnte. Die oben erwähnte Säure $C_{18}H_{10}O_9$ wurde auch aus diesem Harze mittelst kochender Salpetersäure erhalten, durch kalte Salpetersäure konnten dagegen keine krystallinischen Producte isolirt werden. Beim Kochen mit verdünntem Alkali machte sich der charakteristische Benzaldehydgeruch bemerkbar, und das ist auch der Fall, wenn die kalte alkalische Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird. — Der gelbe krystallinische Farbstoff, welcher in den ersten Kamalaauszügen mit Schwefelkohlenstoff erhalten wurde, ist gleichfalls dem Rottlerin nahe verwandt, aber in so geringen Mengen vorhanden, dass er nicht analysirt werden konnte. Er bildet eine schöne glänzende Masse gelber Nadeln und schmilzt bei 192—193°. — Das Kamalawachs ergab bei der Analyse Zahlen, welche von den durch Anderson erhaltenen ganz verschieden waren. Es ist daher nicht unmöglich, dass die Natur dieses Wachses in den aus verschiedenen Gegenden stammenden Kamalasorten verschieden ist. Perkin gelangte zu der Formel $C_{28}H_{54}O_2$, Anderson hatte $C_{30}H_{34}O_4$ angegeben. Das Wachs ist eine farblose augenscheinlich krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 82°, welcher dem cerotinsauren Cetyl zukommt, mit dem es manche Eigenschaft gemein hat und mit dem es auch identisch ist trotz der gefundenen geringen Abweichungen der analytischen Zahlen. — Der nach Extraction der Kamala mit Schwefelkohlenstoff verbleibende Rückstand enthält, wie erwähnt, noch zwei Substanzen: Das Isorottlerin und ein Harz von höherem Schmelzpuncte, welche beide durch Behandlung des Rückstandes von Aether vollkommen extrahirt werden. Das Isorottlerin

krystallisirt in Gruppen kleiner Plättchen, die bei 198—199° schmelzen. Es ähnelt äusserlich dem Rottlerin sehr, unterscheidet sich jedoch von diesem wesentlich dadurch, dass es so gut wie unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin ist, während jenes darin verhältnismässig löslich erscheint. Andererseits scheiden alkalische Rottlerinlösungen beim Kochen eine harzige Substanz unter Entwickelung von Benzaldehydgeruch ab, was beides bei Isorottlerin nicht der Fall ist. Dagegen wurde durch Kochen mit stärkster Salpetersäure dieselbe Säure $C_{18}H_{10}O_9$ wie aus dem Rottlerin erhalten. — Das Harz mit höherem Schmelzpuncte ist eine blassgelbe amorphe Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_4$, in manchen Eigenschaften nahe verwandt mit dem Rottlerin und gleichfalls die Säure $C_{18}H_{10}O_9$ liefernd. Endlich wurde aus der Kamala noch eine geringe Menge Zucker durch Ausziehen mit Wasser erhalten, doch gelang es bisher nicht, denselben in hinreichend reinem Zustande abzuscheiden.

Phyllanthus Niruri ist in allen tropischen Ländern, besonders Portorico, Réunion, Ostindien und Java, einheimisch. Die Pflanze besitzt, wie Th. Peckolt[1]) mittheilt, laxative und diuretische Eigenschaften und wird in Indien gegen Verstopfung, Wassersucht und Ikterus angewendet. Man gebraucht die gepulverte Droge in der Dosis von 4 g oder man nimmt das aus einer gleichen Menge des Krautes bereitete Decoct. Die geriebenen mit Salz versetzten Blätter werden mit Wasser zum Brei angerührt, als Kataplasmen gegen Hautkrankheiten verwendet. Ainslie berichtet, dass die Infusion der Droge in Combination mit Foenugraecum als ein treffliches Mittel gegen chronische Dysenterie angesehen wird. Die sehr bitteren, getrockneten Blätter dienen ferner als Stomachicum. A. J. Amadeo hat eine aus Phyllanthus angefertigte Tinctur, in der Dosis von 8 g verabreicht, bei veralteten Intermittens höchst wirksam gefunden. Neuerdings isolirte M. Ottow aus Phyllanthus Niruri einen krystallinischen Bitterstoff von der Formel $C_{30}H_{37}O_8$, den er „Phyllanthin" nannte. Dieser Körper wirkt nach Versuchen, welche Ottow an Fischen anstellte, giftig.

Ricinus communis. Ein pflanzenphysiologisches Interesse hat eine Arbeit von L. de Sablon[2]) über die *chemischen Veränderungen bei dem Keimen von Ricinussamen,* woraus hervorgeht, dass Eiweiss und Embryo an Oelgehalt stark verlieren, so dass der ursprüngliche Gehalt von 69 % auf 11 % im Eiweiss und 7 % im Embryo herabsinkt, wenn das Würzelchen die Länge von 12 cm erreicht hat. Gleichzeitig nimmt die Glykosebildung zu, die von 0,4 % im Eiweiss auf 14 und im Embryo sogar auf 20 % steigt.

Ueber die *Bereitung des Ricinusöles in Indien* entnehmen wir einem Consularberichte der Vereinigten Staaten, dass dort zwei

---

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 205. 2) durch Pharm. Ztg. 1893, 781.

Typen von Ricinus communis vorkommen, nämlich eine baumartige, perennirende, in Hecken wachsende, und eine einjährige, krautartige Pflanze, die man auf Feldern entweder für sich oder in Reihen zwischen anderen Culturgewächsen pflanzt. Von diesen werden die kleinen Samen, welche die feineren Oelsorten liefern, von jener die grossen Samen abgeleitet. In Bengalen unterscheidet man indessen drei Sorten, Chunaki (kleine Samen), Gohuma (mittlere) und Jagia (grosse). Die mittelgrossen Samen gelten für die besten. Die Chunakisamen sind schwarz und grau gefleckt, die Jagia roth und leicht abgeplattet [1]).

Filices.

Aspidium Filix mas. R. Kobert [2]) hat durch eingehende Versuche die Frage erörtert, *welchem Bestandtheil des Farnkrautrhizoms die wurmtötende Wirkung zugeschrieben werden muss.* Die Versuche wurden mit Filixsäure und ätherischem Filixöl an Menschen und an verschiedenen Species von Taenien, namentlich auch an dem so widerstandsfähigen Botriocephalus latus, welche sich in Nährlösungen befanden, angestellt. Die Resultate berechtigen zu dem Schlusse, dass in dem Rhizoma Filicis keineswegs die Filixsäure das einzig wirksame Princip ist, dass vielmehr die wurmwidrige Wirkung dieses Rhizoms und des daraus dargestellten Extractes mit bedingt wird durch das ätherische Oel, welches vermittelst des fetten Filixöles ein inniges Gemisch oder gar eine lockere chemische Verbindung mit der Filixsäure bildet. Gerade in dieser Form wird das Gemisch im Darm rasch emulgirt, umspült allseitig die Bandwürmer und lähmt sie, so dass ein rechtzeitig nachgeschicktes Abführmittel sie per anum abführt. In warmer Nährlösung aufgefangen, erholen sie sich meist rasch wieder, wodurch bewiesen ist, dass die im Darm zur Entfernung der Würmer nothwendige Concentration keineswegs eine abtötend wirkende zu sein braucht. Durch weitere Versuche würde festzustellen sein, ob die als brauchbar herausgefundenen Extracte sich von unbrauchbaren nur durch einen Mehrgehalt an amorph gebliebener Filixsäure, wie Poulsson in seiner Arbeit über den giftigen und bandwurmtreibenden Bestandtheil des ätherischen Filixextractes nachgewiesen haben will, oder auch durch einen Mehrgehalt an Oel unterscheiden. — (Poulsson hat bekanntlich die Meinung ausgesprochen, dass die amorphe Filixsäure das einzig wirksame Princip des Filixextractes sei, während die beim Stehen des Extractes auftretenden krystallinischen Ausscheidungen von Filicin, d. h. Filixsäureanhydrid, unwirksam sind, dagegen ausgesprochene Giftwirkung besitzen, weshalb er empfiehlt, diese Säure ja nicht mit fettem Oele zusammen einzugeben, da dieses dieselbe löse und dadurch ihrer Resorbirbarkeit und der Entfaltung ihrer Giftwirkung wesentlichen Vorschub leiste. Da Schmiedeberg diese Ansicht theilt, wird man wohl in Bälde nicht

---

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, 427. 2) Pharm. Post 1892, 1325.

nur kein Ricinusöl mehr zur Kur verwenden, sondern sich auch bemühen, die 6—8 % der Droge betragende Menge fetten Oeles, welches sich auch in dem Extracte findet, sorgfältig zu entfernen. Mit dem fetten Oele würde man aber auch das ätherische Oel mit beseitigen, welches sich zu 0,4 % in der Droge findet und nach Kobert's Ansicht an der wurmwidrigen Wirkung wesentlich mit Antheil hat.)

Ueber das *ätherische Oel der Farnkrautwurzel* s. ätherische Oele.

Farn- und Cycadeenwolle; von Th. Waage[1]. Als *Penghawar Djambi, Pulu-Pulu und Pakoe-Kidang* werden die Spreuhaare einer ganzen Anzahl von Farnen bezeichnet, wobei namentlich Cibotiumarten in Südasien, Polynesien und dem tropischen Amerika in Frage kommen. Dieser verschiedenen Herkunft entsprechend bietet auch das Aeussere der Droge grosse Verschiedenheiten. Früher kamen die mit den Spreuhaaren besetzten Wedelstiele in den Handel, gegenwärtig aber nur noch die Haare allein, welche goldgelb, broncefarben oder braun, meist mehr oder weniger seidig glänzend, 0,5—5 aber selbst bis 8 cm lang, weich und biegsam oder starrer und brüchig und glatt oder um die Axe gedreht sind, immer aber einen ziemlich dünnwandigen, bandartig flachen, inhaltsleeren oder doch sehr inhaltsarmen Zellfaden bilden. Die Untersuchung einiger Muster ergab denn auch recht abweichende Resultate. Ein solches aus Mexiko, welches von Cibotium Schiedeanum abzuleiten sein sollte, bildete 3 bis gegen 7 cm lange, goldig-broncefarbene, wenig gedrehte, feine, weiche, langzellige Haare, die strähnig an einander gelegt waren. Eine Sorte aus Honduras bestand aus ähnlich gefärbten, aber noch glänzenderen, stark um die Axe gedrehten, ebenso feinen und weichen, jedoch wesentlich kürzeren, filzig durcheinander gewobenen Spreuhaaren. Ein drittes Muster aus Ostindien zeigte 2—4 cm lange, dunkelbroncebraune, viel stärkere, brüchigere, dicht gedrehte Spreuhaare aus kürzeren und breiteren Zellen. Eine Sorte aus Südchina war hell und matt graubräunlich und bildete 0,5—2 cm lange, ziemlich weiche und feine Spreuhaare, deren Zellen kurz, zum Theil intensiv gelb, zum Theil aber farblos sind, und was bei dieser Droge selten ist, nicht unbedeutende Inhaltsreste aufweisen. Ein als Pakoe-Kidang angeblich aus Chile bezeichnetes Muster bestand aus fast farblosen, sehr starren, am Grunde zusammenhängenden, stielrunden dickwandigen, einzelligen Haaren, es lagen demnach keine Farn-Spreuhaare vor. Uebrigens gelang es nicht, die Abstammung zu ermitteln. Eine letzte Probe endlich von gleichfalls ganz abweichender Beschaffenheit aus Mexiko bildete ähnliche, farblose, makroskopisch mattbraun erscheinende, zweizellige Haare, deren kurze Basalzelle dickwandig und zwar besonders stark auf der gegen die zweite, lange Zelle gerichteten Querwand war. Diese Verhältnisse erinnerten, zumal man es

1) Pharm. Centralh. 1893, 419.

augenscheinlich mit einer Pflanzenwolle zu thun hatte, an die Haare von Macrozamia spiralis, jedoch war die Verdickung der Membranen der Haarbasalzellen bei dieser Pflanze nicht so stark, die zweite lange Zelle hier noch wesentlich dünnwandiger, die Verholzung dagegen stärker. Durch Vergleich gelang es, die fragliche Pflanzenwolle als Haare der Zapfenschuppen von Dioon edule Lindl. (Platyzamia Zucc.) zu identificiren. Dieselben enthalten nur geringe Plasmareste und keine Stärkekörnchen, während in den Macrozamia-Haaren, welche jedoch keineswegs immer stielrund sind, wie von Höhnel angiebt, gelegentlich Stärkekörnchen nachweisbar sind. Die diesen Cycadeen-Pflanzenwollen charakteristischen kleinen Basalzellen sonst einfacher Haare finden sich auch bei noch anderen Arten und Gattungen dieser Familie, so bei Macrozamia Denisonii, Stangeria paradoxa, Ceratozamia robusta, C. longifolia etc. und selbst die dicht ästig verzweigten (aber nicht gegliederten) Haare der Zapfenschuppen von Zamia Leiboldii besitzen oft eine derartige Basalzelle. Die Ceratozamiaarten — untersucht wurden C. longifolia, C. mexicana, C. robusta — zeichnen sich ausserdem dadurch aus, dass ihre Zapfenschuppen reich mit bauchigen, später stark verlängerten, von einem rothbraunen Secrete erfüllte Drüsen besetzt sind, welche gleichfalls mittelst einer (secretfreien) Basalzelle der Epidermis aufsitzen. Von Encephalartos Hildebrandti, E. Poggeï und E. villosus waren die untersuchten Zapfenschuppen völlig kahl.

Fungi.

Ueber die *Vertheilung des Phosphors in einzelnen Pilzen unter Berücksichtigung der Frage nach dem Lecithingehalt derselben;* von Alex. Lietz[1]. Bei der Beurtheilung der Pilze als Nahrungsmittel kommt in erster Reihe der Lecithingehalt derselben in Betracht. Da jedoch die Reindarstellung der Lecithine sehr viel Schwierigkeiten macht, so ist versucht worden, aus der Vertheilung des Phosphors in den Pilzen ein annähernd richtiges Urtheil über das Vorhandensein der Lecithine zu erlangen. Verfasser benutzte folgendes Verfahren, um den Gehalt an Phosphor in den Licithinen zu ermitteln.

Die mit Glaspulver möglichst fein verriebenen Pilze wurden der Reihe nach mit Petroläther, Aether und absolutem Alkohol extrahirt, wobei die im Pflanzenorganismus gewöhnlich vorhandenen Phosphate ungelöst bleiben, während die Phosphorverbindungen der Lecithine in Lösung gehen. Die bei 110° getrockneten und gewogenen Extracte wurden mit der dreissigfachen Menge eines Gemisches aus Natriumcarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Essigsäure gelöst und die Phosphorsäure titrimetrisch mit essigsaurem Uran bestimmt. Die erhaltenen Resultate, mit 11,36 multiplicirt, ergaben die Menge der Lecithine. Die Resultate der Untersuchung sind folgende:

---

1) Zeitschrift für Nahrungsm.-Unters., Hygiene u. Waarenk. 1893, 223.

	Phosphorsäure in %	Lecithin in %
Morchella esculenta Lorchel	3,08	1,641
Cantharellus cibarius Pfifferling	1,41	1,335
Lactarius vellereus Erdschieber . . , ...	1,78	0,786
„ rufus Ellerpilz	2,58	1,399
Agaricus deliciosus Herbstling	1,67	1,388
Russula rubra rother Täubling	1,90	0,579
Agaricus campestris Champignon (wild wachsend) .	4,25	0,935
Psalliota vaporaria Feldchampignon	1,37	0,377
Boletus edulis Steinpilz	1,54	0,589
Armillaria bulbigera Arningblätterpilz	0,23	0,163
Choiromyces maeandriformis deutsche, weisse Trüffel	0,60	0,381
Boletus scaber Kapuzinerpilz	0,77	0,491
Amanita muscaria Fliegenpilz	1,83	1,403
Lycoperdon caelatum Staubschwamm	1,08	0,410
„ cervinum Hirschbrunst	1,13	0,164
Polyporus betulinus Birkenporling	0,36	0,162
„ officinalis Lärchenporling	0,072	Spuren
Boletus tomentarius Zunderschwamm	0,49	0,164
„ igniarius Unechter Zunderschwamm . . .	0,11	0,080
Claviceps purpurea Mutterkorn	3,38	1,742
Exidia auricula Judae Hollunderschwamm	9,96	0,106
Lichen islandicus Isländisches Moos	0,22	Spuren

Bei früheren Untersuchungen hat Em. Bourquelot[1]) festgestellt, dass *Trehalose* in den Pilzen zur Zeit der Reife verschwindet, und dass dieselbe wahrscheinlich nur in den vegetativen Organen enthalten ist, während sie in sporentragenden fehlt oder dort unmittelbar nach dem Entstehen wieder verbraucht wird. In der vorliegenden Arbeit hat der Verfasser die Frage zu lösen gesucht, in welcher Vegetationsperiode die Trehalose gebildet wird und zu diesem Zweck verschiedene Pilze: Sclerotinia tuberosa, Phallus impudicus, Boletus Satanas und Storigmatocystis nigra in verschiedenen Entwickelungsstadien auf Trehalose, Mannit und Glykose untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass diejenigen Pilze, welche ohne Unterbrechung zur Sporenbildung gelangen, die Trehalose auch nur zu Beginn der Sporenentwickelung erzeugen. Dagegen entwickeln Pilze mit Dauermycelien die Trehalose, sobald das Sclerotium zu keimen beginnt, andere dagegen, wie Claviceps purpurea, auch schon während der Ruheperiode. Jedenfalls ist die Entstehung der Trehalose von einem im Zellgewebe enthaltenen Stoffe abhängig, dessen Natur noch zu erforschen ist.

Eine interessante Untersuchung von Bourquelot[2]) liegt über das *Vorkommen eines emulsinähnlichen Ferments in verschiedenen Pilzen* vor. Ob es identisch mit Emulsin ist, bleibt freilich zweifelhaft, da es auch andere Glykoside, wie Salicin und Coniferin spaltet. Als Pilze, welche dieses Ferment enthalten, werden Polyporus sulfureus, P. fomentarius, P. applanatus, P. squamosus, P. betulinus und P. lacteus, Pholiota mutabilis und aegerita, Hydnum cirratum, Trametes gibbosa, Fistulina hepatica, Boletus

1) Journ. de Pharm. et de Chimie 1893, I, 113. 2) Compt. rend. T. CXVII, No. 11; durch Pharm. Ztg. 1894, 44.

parasiticus, Hypholoma fasciculare, Phallus impudicus, Lentinus ursinus, Claudopus variabilis, Collybia fusipes und C. radicata, Xylaria polymorpha und Fuligo varians genannt. Dagegen fand es sich nicht in Lactarius vellereus, Russula cyanoxantha und delica, Nyctalis asterophora, Amanita vaginata, Scleroderma verrucosum, Aleuria vesiculosa, Peziza aurantia und Tuber aestivum. Es scheint somit, als ob dieser Stoff sich sehr verbreitet in Pilzen, welche auf Bäumen oder Baumstümpfen wachsen, dagegen nicht in frei wachsenden Schwämmen findet. Nur Phallus impudicus macht eine Ausnahme, vielleicht auch Collybia fusipes, die allerdings in unmittelbarer Nähe von Baumstümpfen lebt. Dass einzelne Pilze, wie dies von Agaricus oreades schon durch Loeseke bekannt ist, aber auch von Pholiota radicosa u. a. feststeht, deutlichen Blausäuregeruch entwickeln, lässt übrigens annehmen, dass neben dem emulsinähnlichen Körper auch ein amygdalinähnlicher in Pilzen vorkommt.

Gentianaceae.

Gentiana lutea und G. pannonica. Wie Carl Bauer[1]) mittheilt, sollen trotz der Verschiedenheit dieser beiden Pflanzen mit Veratrum album beim Graben der Wurzeln Verwechselungen nicht blühender Exemplare vorkommen. Das einfachste Unterscheidungsmerkmal ist die Blattstellung. Die Enzianarten besitzen gegenständige, Veratrum album hingegen wechselständige Laubblätter.

Gnetaceae.

Ephedra Ariandra ist in den südlichen Staaten Brasiliens, namentlich Rio Grande do Sul, als Prärieerdbeere bekannt. Man benutzt die zu einer fleischartigen Hülle der Frucht verdickten obersten Hochblätter der weiblichen Blüthen mit Wasser angestossen wegen ihres säuerlichen schleimigen Geschmackes als kühlendes Getränk bei fieberhaften Affectionen, wie Th. Peckolt[2]) mittheilt.

Gramineae.

Coix gigantea. Die Samen des unter dem Namen *Y-Dzi* in Annam, Franz. Cochinchina und Tonquin bekannten Grases sind neuerdings in Kew bestimmt worden als die Samen einer indischen Art von Coix gigantea Roxb. Die von der Hülse befreiten Samen dienen als Nahrungsmittel, aus den gerösteten wird ein erfrischendes Getränk oder eine kräftige Suppe bereitet. Verdächtiges Trinkwasser soll durch Kochen mit den Samen geniessbar gemacht werden können. Ausserdem sollen dieselben bei Erkrankungen der Leber, des Blutes, des Magens etc. vorzügliche Dienste leisten. In sumpfigen Gegenden wird der Pflanze dieselbe wohlthätige

---

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1893, 133. 2) Pharm. Rundsch. Newyork 1893, 136.

Eigenschaft, wie den Eucalyptus-Bäumen zugeschrieben. Durch die chemische Analyse ist ein grösserer Fett- und Oelgehalt wie bei den Cerealien nachgewiesen worden [1]).

Zea Mais. Nach Stewart [2]) ist es möglich, den *Rohrzuckergehalt des Mais* auf eine Höhe zu bringen, welche über den Gehalt des besten Zuckerrohrs in Louisiana oder Westindien hinausgeht. Es ist nachgewiesen worden, dass der Zuckergehalt in der Pflanze an Quantität stetig zunimmt, bis die Körner hart zu werden anfangen, dann aber plötzlich abnimmt und schliesslich verschwindet. Entfernt man in der kritischen Periode die Frucht, so tritt eine starke Anhäufung von Zucker im Stiele ein und der normale Gehalt von 7—8 % Saccharose steigt auf 14—16 %. Da die unreifen Körner durch das Verfahren der Einsäuerung als vorzügliches Viehfutter auf die Dauer nutzbar gemacht werden können, so hat der Landwirth geradezu eine Doppelernte.

Ueber *blaues Getreide* s. Nahrungs- und Genussmittel.

Haloragaceae.

Trapa bispinosa L. Eine europäische Art, die T. natans, liefert die Jesuiten-Nuss, eine chinesische, T. bicornis, das „ling" der Chinesen, welches als Nahrungsmittel geschätzt wird, und die indische Wassernuss, T. bispinosa, wird im nördlichen Indien, in Guzerat, Kashmir und den Nordwestprovinzen in grossem Maassstabe cultivirt. Die harte Schale, welche einen rothbraunen Farbstoff enthält, wird entfernt und der weisse Kern geröstet. Derselbe dient nicht nur in ausgedehntem Maasse als Nahrungsmittel, sondern auch als wirksames Mittel bei Diarrhöen und zur Stärkung der Reconvalescenten. Die Nuss ist dreieckig und reift gegen Ende der Regenperiode im September. Die Stiele und die Fruchtschale enthalten einen rothen Farbstoff, der jedoch eine nur wenig dauerhafte Farbe liefert. Die Kerne haben einen säuerlichen Geruch ohne bestimmten Geschmack. Die Stärkekörner sind oval oblong oder elliptisch. Die Analyse ergab D. Hooper [3]) folgende Resultate: Fett 0,97, Zucker und Gummi 14,36, eiweissartige Stoffe 8,41, Stärke 63,84, Cellulose 3,60, Asche 4,66, Wasser 4,16 %, der Stickstoffgehalt beträgt 1,33 %. Die indische Wassernuss nimmt also als Nahrungsmittel eine hohe Stellung ein. Interessant ist die Eigenschaft der Trapa-Arten, Mangan aufzuspeichern. So enthält Trapa natans z. B. 1,68 % und auch in T. bispinosa und bicornis sind erhebliche Mengen aufgefunden worden.

Hamamelidaceae.

Liquidambar orientalis. Die bei der *Werthbestimmung des Storax* von E. Dieterich [4]) erhaltenen Zahlen schwankten in

---

1) Kew Bullet. 76; durch Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1205, 81.
2) Science T. XXII, 143; durch Pharm. Ztg. 1893, 782. 3) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1202, 22. 4) Helfenb. Annal. 1892.

ziemlich weiten Grenzen, so dass es fraglich erscheint, ob sich dieselben zur Bestimmung des Werthes eignen werden. Es wurde gefunden bei 11 Proben:

Verlust bei 100° C.	10,25— 38,87 %
Asche	0,35— 1,20 „
In 96 %igem Alkohol löslich	56,14— 84,00 „
Procent Alkohollösliches, in Petroläther unlöslich	38,36— 63,15 „
Säurezahl	54,60— 75,60 „
Esterzahl	130,20—168,00 „
Verseifungszahl	184,80—243,60 „
Jodzahl des Alkohollöslichen	66,36— 99,18 „
Jodzahl des in Petroläther Unlöslichen	59,97— 90,80 „

Juglandaceae.

Juglans cinerea. Eine neue *chemische Analyse der Rinde* hat Truman[1]) ausgeführt. Der Baum ist in den nordöstlichen Staaten der Union und in Canada einheimisch und namentlich im Staate Newyork sehr verbreitet. Die Rinde gilt noch immer als werthvolles Mittel bei Störungen des Magens und des Darmes. Es wurde sowohl die im November und December gesammelte Wurzelrinde, als auch die Rinde 4—5 Zoll dicker Zweige von einem 20jährigen Baume der Untersuchung unterworfen, ohne dass sich jedoch besondere Abweichungen herausgestellt hätten. Ein neuer Stoff wurde nicht gefunden, dagegen der reiche Gehalt an fettem Oel (aus der Wurzelrinde sind 4,94, aus der Stammrinde sogar 5,89 % mit Petroleumäther ausziehbar) und das Vorhandensein eines farblosen, krystallinischen Harzes und einer sehr leicht zersetzlichen, verharzenden Säure (wohl der von Thiebaud 1872 gefundenen Juglanssäure entsprechend) constatirt. Thonerde, welche Thiebaud als Bestandtheil angiebt, wurde nicht gefunden.

Juncaceae.

Juncus bufonius. Ueber *Pseudoviviparie an Juncus bufonius;* von H. Potonié[2]).

Xanthorrhoeaharze. Aus den Untersuchungen von M. Bamberger[3]) ergiebt sich: 1. Durch das Auskochen des gelben Xanthorrhoeaharzes von Xanthorrhoea hastilis mit Wasser wurden etwa 10 % Zimtsäure, ferner Benzoesäure, ein dem Vanillin ähnlicher Körper und Paraoxybenzaldehyd gewonnen. 2. Das rothe Harz von Xanth. australis lieferte bei derselben Behandlung etwa 2 % Paracumarsäure, eine dem Vanillin ähnliche Substanz und Paraoxybenzaldehyd.

Iridaceae.

Homeria collina var. miniata. Eine am Kap der guten Hoffnung einheimische und unter dem Namen „Tulp“ oder „Cape

---

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 687; durch Pharm. Ztg. 1893, 687.
2) Pharm. Ztg. 1893, 712. 3) Monatsh. f. Chemie 1893, 14, 335.

Tulip" bekannte Pflanze, welche häufig unter dem Namen Moraea collina beschrieben wird, bestimmte D. Mr. Alpine[1]) als Homeria collina var. miniata. Die Pflanze vermehrt sich äusserst schnell durch ihre Brutzwiebeln und ist insofern gefährlich, als sie äusserst giftige Eigenschaften besitzt. Das letztere konnte der Verfasser in der Umgebung von Melbourne feststellen, wo die Pflanze seit einiger Zeit eingeschleppt ist. Der Genuss der Blätter erregt Uebelkeit, Erbrechen, heftige Gastritis. Ein Alkaloid konnte bisher nicht aufgefunden werden.

Labiatae.

Lallemantia. Die *Stammpflanze der Tokmari-Samen* ist eine Lallemantia, welche im Pendjab wild wächst und in Behar cultivirt wird. Die Pflanze wird im „Talif-Sharif" und anderen Hakinbüchern angeführt und scheint demnach zu Zeiten der mahomedanischen Kaiser in Indien eingeführt worden zu sein. Die Tokmari-Samen in Wasser eingeweicht schwellen zu einer Gallerte auf; der Schleim dient zu Scherbats und wurde von Ghose[2]) als ein Sedativum auf alle Schleimhäute empfohlen. Von einheimischen Aerzten wird die Droge bei Bronchitis, Katarrh, Diarrhoe, Dysenterie und Harnbeschwerden verschrieben. Nach Europa sind bis jetzt nur Muster dieser Samen gekommen. 37 kg kosten in Kalkutta 10—12 Mark.

Teucrium Scordium. Von v. Mosetig[3]) wird ein Präparat *Teucrin* zur localen Behandlung von Infectionsgeschwüren (mykotischen Erkrankungen) empfohlen, welches viel zutreffender mit dem Namen Extr. Teucrii Scordii depuratum sterilisatum bezeichnet worden wäre, denn es wäre doch viel richtiger, solche Namen, wie es bisher geschehen, den rein dargestellten Körpern, Alkaloiden, Glykosiden u. s. w. vorzubehalten, anstatt galenische Präparate damit zu belegen. Das zur Honigconsistenz eingedampfte Extract der getrockneten Pflanze wird nach wiederholter Reinigung mittelst Alkohol und Sterilisiren der auf das spec. Gew. 1,15 eingedampften Flüssigkeit gewonnen. Das Präparat kommt in zugeschmolzenen Gläschen von 3,0 g Inhalt in den Handel. Das genannte Teucriumextract stellt eine schwarzbraune Flüssigkeit von krautartigem Geruch und scharfem Geschmack dar; es röthet blaues Lakmuspapier; die darin enthaltene freie Säure erfordert auf 10,0 g des Extractes 11,4 cc $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zur Sättigung. Der Trockenrückstand beträgt 20,8 %, der Aschengehalt 4,6 %. Das Mittel soll in der Weise zur Wirkung kommen, dass es fungösen Gewebsproducten ihren Bestand durch gesteigerte kräftige Blutcirculation am localen Krankheitsherd nimmt. Andere Teucriumarten, wie T. chamaedrys, T. marum, T. botrys und T. scorodonia sollen die gleiche oder ähnliche Wirkung besitzen.

---

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893 No. 1218, 350. 2) durch Südd. Apoth.-Ztg. 1893, 15. 3) Pharm. Centralh. 1893, 89; s. auch Jahresber. 1892, 572.

Salvia. Nach einer Mittheilung von Dymock in Veget. Mat. med. of Western-India sollen unter dem Namen *„Marv“* die Samen von Phyllanthus maderaspatensis Müll. Argov. in Persien Anwendung finden, da sie beim Einlegen in Wasser einen starken Schleim entwickeln. O. Stapf[1]) hat indessen gefunden, dass den Samen dieser Pflanze diese Eigenschaft nicht zukommt, sondern dass die persische Droge „Marv“, welche im Museum zu Kew aufbewahrt wird, von einer Salviaart abstammt. Wahrscheinlich sind es Salvia spinosa L., S. macrosiphon Boiss und S. palaestina, welche in Syrien und Persien vorkommen und deren Nüsschen diese Droge liefern. Nach Aitchison sollen die Phyllanthus-Samen in Indien unter dem Namen „Kanoucha“ bekannt sein und ebenfalls arzneiliche Verwendung finden.

Lauraceae.

Actinodaphne Hookeri ist ein an den West Ghats und in anderen Theilen Indiens sehr gemeiner Baum, der beim Beginn der heissen Zeit zuckerhaltigen Saft so reichlich producirt, dass er wie ein feiner Regen oft durch die Rinde emporquillt und die Blätter und Zweige am Grunde mit einer sirupösen Schicht überzieht. Prebble[2]) weist darauf hin, dass dieser Baum möglicherweise wie der Zuckerahorn in Amerika Verwendung finden könnte.

Cinnamomum Cassia. Ueber Zimt s. Nahrungs- u. Genussmittel (Gewürze).

Laurus Camphora. Die *Kampherausfuhr aus Japan* betrug nach amerikanischen Consularberichten im Vorjahre 1713 t, somit weniger als der gewöhnliche Jahresdurchschnitt, welcher 5 Millionen Pfund beträgt, wovon der vierte Theil nach den Vereinigten Staaten geht. In den Kampherbezirken Japans (Shikoku, Kushin, Iga, Suruga, Isé und Kishin) ist mit den Privatwaldungen ziemlich aufgeräumt und die Staatsforsten stellen nur noch Material für etwa 25 Jahre. Allerdings sind neuerdings viele junge Bäume angepflanzt, und man hofft, durch angemessene forstwirthschaftliche Behandlung den Ertrag so zu steigern, dass schon viel jüngere Bäume als die bisher benutzten 70—80jährigen mit Nutzen verwendet werden können. Jedenfalls sind die Aussichten für den Wettbewerb Formosas sehr günstig, zumal da man in Japan den rohen Kampher in der letzten Zeit vielfach fälscht. Man betrachtet 10 Pfd. Kampher als eine hinreichende Ausbeute aus 200 Pfd. Holzspähnen. Die Wurzeln enthalten mehr Kampher als die Stämme. Das Kampherholz in Suruga liefert weit weniger Kampher als das Holz aus den übrigen Districten. Der Gehalt des rohen Kamphers an Wasser oder Oel und Wasser schwankt zwischen 5 und 20 % [3]).

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1185, 745. 2) ebenda p. 21. 3) ebenda No. 1214, 266.

Ueber die *Production von Kampher auf Formosa* bringt F. Roques[1]) nach eigener Anschauung Mittheilungen.

Laurus giganteus. Der *Caparrapi-Balsam* führt seinen Namen, wie T. Bayon[2]) mittheilt, nach der Stadt Caparrapi in der Provinz Cudinamarca der Vereinigten Staaten von Columbien, wo die Stammpflanze, ein prächtiger Waldbaum, einheimisch ist. Diese Laurusart gedeiht bis zu einer Höhe von 1300 Metern über dem Meeresspiegel und in einem Klima, dessen mittlere Temperatur 21° C. beträgt. Laurus giganteus ist ein immergrüner Baum mit aromatischen Blättern. Die Rinde, welche in kleine Stücke zerblättert, ist gleichfalls aromatisch, Kelch und Früchte besitzen Zimtgeruch. Die Blätter stehen abwechselnd, sie sind gestielt, oval-, oblong- und lanzettförmig, lederartig glänzend, auf der Unterseite grünweiss mit nur einem Mittelnerv. Die kleinen regelmässigen Blüten sind in rispenartigen, dichotomen Dolden angeordnet. Die Frucht ist eine längsgestreifte Beere, an der Basis von dem bleibenden Kelche unterstützt, wodurch sie der Frucht von Quercus Ballota ähnlich sieht. Der Same ist ölig und besitzt einen brennenden, dem Capsicum ähnlichen Geschmack. Zur Gewinnung des Balsams macht man an der Sonnenseite der Bäume in die Rinde Einschnitte und fängt den ausfliessenden Saft auf. Der Balsam ist mehr oder weniger dickflüssig, von aromatischem Geruch und der Farbe des Tolubalsams. Derselbe wird von den Eingeborenen gegen chronische, katarrhalische Leiden und als sehr wirksames Mittel gegen Schlangenbiss und den Biss giftiger Thiere verwendet. Er wird gewöhnlich äusserlich applicirt, indessen auch innerlich in verschiedenen Formen von $^1/_4$—2—30 g gegeben.

Tetranthera laurifolia Jacq. Die Rinde dieser Pflanze findet bei den Eingeborenen im westlichen Theil Ostindiens ausserordentlich ausgedehnte Verwendung als Heilmittel bei Diarrhoe und Dysenterie; sie schmeckt ganz schwach bitter, ist aber beim Kauen auffallend schleimreich, und es ist wohl dieser reichliche Schleimgehalt, der sie zu einem ganz geeigneten Heilmittel bei den Eingangs genannten Krankheiten macht. Die Droge bildet bis 20 cm lange Röhren oder Halbröhren, die bis 4 cm Durchmesser haben. Die meisten Stücke, wohl von Aesten stammend, sind 3—4 mm dick, einige wenige, vielleicht von Stämmen herrührend, bis 1 cm dick. Von aussen ist die Rinde hellgraubraun, sie zeigt nicht eben reichliche Korkbildung. Innen ist sie schwärzlich und längsstreifig. Auf dem Querschnitt bemerkt man mit der Lupe in der inneren Hälfte ungefähr in einen Kreis angeordnete Partien, der nach innen daran grenzende Bast ist deutlich radial streifig. Die mikroskopische Betrachtung zarter Querschnitte ergiebt Folgendes: Der Kork besteht vorwiegend aus ziemlich hohen, dünnwandigen Zellen, einzelne Schichten zeigen eine starke Verdickung der Innenwand. Im Parenchym der

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. XXVII, 594; s. auch Pharm. Ztg. 1893, 564. 2) Pharm. Journ. and Trans. 1893, No. 1200, 1045.

Mittelrinde (auch im Bast) ist der grösste Theil der Zellen in Schleimzellen umgewandelt. Jede Zelle enthält einen grossen Schleimklumpen, der unter geeigneter Behandlung schöne concentrische Schichtung erkennen lässt und häufig einen Protoplasmaklumpen umschliesst. Daneben lassen sich reichliche Oxalatnadeln erkennen, welche häufig in der Schleimzelle liegen. Die Schleimzellen bilden das charakteristische Merkmal der Rinde. Zur Prüfung, ob äth. Oel vorhanden sei, wurden 80 g der Rinde gepulvert, mit Aether extrahirt, und der Auszugrückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat lieferte wenige Tropfen eines farblosen, auffallend nach Patchouli duftenden ätherischen Oeles[1]).

Liliaceae.

Ueber die *officinellen Pflanzen Brasiliens aus der Familie der Liliaceen* berichtete Th. Peckolt[2]). Die in Brasilien allgemein cultivirten und beliebten Alliumarten sind Allium Porrum, A. ascalonicum und A. cepa, während A. sativum, der Knoblauch und A. scorodoprasum, der Mohrenknoblauch wenig beliebt sind. Die Zwiebelcultur Brasiliens deckt indessen den Bedarf nicht und Millionen Zwiebeln werden jährlich aus Portugal importirt. In den deutschen Colonien wird auch der Schnittlauch, A. schoenoprasum, cultivirt. Zwiebelsirup ist auch in Brasilien als Hustenmittel beliebt, doch bereitet man ihn aus Schalotten. — Als Mittel gegen Oxyuris ist die dem Knoblauch im Geruche ähnliche, aber weit schwächer riechende Zwiebel einer brasilianischen Liliacee, Nothoscordum euosmum Kth., die auch von den Indianern genossen wird, gebräuchlich. Die Pflanze hat lineale, flache, geruchlose Grundblätter und zu einer Scheindolde vereinigte, wohlriechende kleine Blumen; die Frucht ist eine dreiklappige Capsel und die Zwiebel von der Grösse einer Vogelkirsche. Eine cultivirte Liliacee ist übrigens auch von den Inseln des indischen Archipels nach Brasilien gelangt, nämlich Cordyline terminalis Endl. (Dracaena terminalis Endl.), in den westlichen Binnenstaaten verwildert, doch wird die Wurzel, die in China und auf den Sandwichsinseln geröstet ein beliebtes Nahrungsmittel ist, in Brasilien nicht als Speise benutzt, und die Pflanze hat nur als Heckenpflanze Bedeutung. — Aloë barbadensis Miller ist wahrscheinlich schon Ende des 16. Jahrhunderts nach Brasilien gekommen. Dass man daraus in Brasilien keine Aloë gewinnt, ist bekannt genug; dass man diese aus dem Safte mit Vortheil gewinnen könnte, ist unbestreitbar, doch lieferten aus 10 kg frischer Blätter erhaltene 5556 g Saft nur 55 g Extract. Die Pflanze bleibt in Brasilien stets klein. Die gespaltenen Blätter werden als erweichendes Mittel, das Decoct derselben als erweichendes und kühlendes Getränk vom Volke benutzt. Die häufigste Anwendung findet jedoch ein Macerat derselben mit Wasser und Zuckerbranntwein als Haarwasser und

---

1) Chem. Ztg. 1893, 500. 2) Pharm. Rundsch. Newyork 1893, 80.

ein mit Oliven-, Sesam- oder Mandelöl gemachtes Oleum coctum, mit ätherischen Oelen parfümirt, als Haaröl. Ruscus aculeatus L., ein bei den Portugiesen sehr beliebtes Arzneimittel, das den Namen Gilbarreira oder Gilbardeira führt, dessen Wurzel ein Bestandtheil der gegen Leberleiden und Harnbeschwerden benutzten Radices quinque aperientes ist, kommt in Brasilien gut fort und ist auf dem Orgelgebirge verwildert. — Ein energisches Diureticum, das von den Aerzten bei Leberkrankheiten viel verordnet wird, bilden auch die Früchte der im Anfange dieses Jahrhunderts eingeführten, in Brasilien vielfach für einheimisch gehaltenen Gespinnstpflanze von Guinea, Sanseviera thyrsiflora Thnbg. (S. guineensis W. Aletris guineensis Jacq.).

Von Smilaxarten bespricht Peckolt Smilax syphilitica H. B. Kth., Sm. papyracea Poir., S. officinalis Kth., S. japecanga Griseb., S. procera Griseb., S. nitida Griseb., S. syringoides Griseb., S. oblongifolia Pohl., S. brasiliensis Spr. und S. phylloloba Mart. Nach Art der Sarsaparille finden auch ausserdem der Wurzelstock die zähen, holzigen Ausläufer und die jungen Triebe von Herreria salsaparilha Mart. in concentrirtem Decocte gegen ekzematöse Hautausschläge Anwendung. Diese Liliacee wächst auf feuchtem Terrain der Staaten Rio Janeiro, Bahia, Espirito Santo und Minas und führt den Namen wilde Sarsaparille. Es ist ein Schlingstrauch mit länglich knolligem, holzigem Wurzelstocke und gebogenen stacheligen Stengeln und blattwinkelständigen Trauben weisser, kleiner Blüthen. Die sog. echte Sarsaparille der Brasilianer, auch Para-Sarsaparille genannt, weil sie am meisten von Para exportirt wird, stammt von Smilax syphilitica aequatorialis Griseb., die sich auf trocknem Terrain in den Staaten Para und Amazonas findet, ist aber in der Regel mit den Wurzeln der in den Wäldern der genannten Staaten noch häufigeren, vorwaltend aber auf feuchtem Terrain vorkommenden Smilax papyracea, die von den Portugiesen zuerst als Lissabonsarsaparille in den Handel gebracht wurde, vermischt. Die erstgenannte Pflanze ist ein Schlingstrauch mit länglich lanzettlichen, lang zugespitzten, am Grunde stumpfen Blättern, achselständigen Dolden und runden, schwarzen Beeren, von 6—9 mm Durchmesser. Bei S. papyracea sind die Blätter länglich eirund und das Rhizom ist viel kleiner. — Im Staate Minas wird die Wurzel von Smilax officinalis als Sarsaparille gesammelt. Dieser kriechende, wenig kletternde, sparsam dornige Schlingstrauch hat lederartige, länglich eiförmige oder länglich lanzettliche, zugespitzte, am Grunde tief herzförmige Blätter und rothe Beeren. — In allen tropischen Staaten ersetzt die Japicanga die theure Sarsaparille. Smilax Japecanga Griseb. ist ein grosser, dorniger Schlingstrauch mit länglichen, ziemlich spitzen, am Grunde eiförmig runden Blättern mit endständigen, gelben Blüthen und pfefferkorngrossen, rothen Beeren. Das holzige knollige Rhizom hat 1—2 m lange, gänsekiel- bis kinderfingerdicke, frisch bitter schleimig, getrocknet schwach bitter kratzend schmeckende, fleischige, röthliche Wurzeln, die zum

Trocknen in der Mitte oder in vier Theile gespalten werden. Die Droge soll energischer harn- und schweisstreibend wirken und dient bei Syphilis und Hautkrankheiten in Form einer Abkochung der vorher 12 Stunden in Wasser macerirten Droge, von dem tagsüber mehrere Tassen lauwarm getrunken werden. Officinell sind auch eine daraus bereitete Tinctur (zu 8,0 pro dosi), wässrige und spirituöse Extracte, Sirup u. s. w. Sehr beliebt ist der durch Eindampfen von Zucker mit einem concentrirten Decoct bereitete Japicangazucker. Nach Flückiger's Methode auf Parillin untersucht, ergab die Wurzel 0,206 Parillin, mehr als die Sarsaparille enthält. — Als kleiner Japicanga wird in den Staaten San Paulo und Parana die in Minas als Präriesarsaparille bezeichnete Smilax brasiliensis Sprengel (mit rothbraunem Wurzelstock und dunkelbraunen, fadenförmigen Wurzelfasern) nach Art der Sarsaparille benutzt. — Röthlichbraune Wurzeln haben auch Smilax procera Griseb. (mit violetten Blüthen und röthlichen Beeren) und Sm. nitida Griseb. (mit gelben Früchten). — Von den übrigen Smilaxarten scheint S. syringoides Griseb. sich dadurch zu unterscheiden, dass sie nur einen amorphen Bitterstoff enthält, dem die Pflanze wahrscheinlich ihre angeblich erfolgreiche Anwendung bei Wechselfiebern verdankt. Sie wächst in Rio Janeiro und den südlichen Provinzen. Der mit paarigen Stacheln besetzte grosse Schlingstrauch hat herzförmige, zugespitzte Blätter, achselständige Blüthen und hellgelbe Beeren. Der grosse knollige Wurzelstock hat hellbraune, ringförmig geriefte Wurzelausläufer von 2—4 cm Durchmesser; die fleischige Rindensubstanz ist gelblich weiss, stark bitter, der Holzkörper äusserst bitter. — Stark bitter ist auch das Mark des Rhizoms von S. oblongifolia Pohl, einem Schlingstrauche auf dem Camposgebiete des Staates Minas. Das Mark dient als Abführmittel, während die dünnen Wurzeln nach Art der Sarsaparille benutzt werden.

Aloë. G. P. Rodionow [1]) berichtet über den *therapeutischen Gebrauch von Aloë pictum.* Der beim Verletzen der Blätter heraustretende schwach grüne wässerige Saft hat einen süsslich-bitteren Geschmack, auf der Zunge ruft er nur ein sehr schwaches Brennen hervor, er löst sich in Wasser nicht auf. Dieser Saft soll sich bei Tuberkulose wirksam erweisen. Zur Herstellung des Mittels wird folgendermaassen verfahren: Ein irdener Topf wird bis zur Hälfte mit den klein zerschnittenen Blättern beschickt, darauf mit Lindenhonig gefüllt und auf 2—3 Stunden in den Ofen gegeben. Der resultirende dicke Sirup wird darauf von den Blattresten in ein passendes Gefäss abgegossen. Der Sirup wird 3—6 mal täglich zu einem Theelöffel voll nüchtern oder vor dem Essen genommen. In Russland nehmen die Kranken 5—8 Tropfen des frisch gepressten Saftes 3—4 mal täglich mit Wasser nüchtern. — Dem Verf. sind mehrere Fälle von günstiger Beeinflussung der Lungentuberkulose durch Aloë pictum bekannt.

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 533.

Sanseviera spec., eine *neue Faserpflanze*, wird seit einiger Zeit aus Afrika von der Firma Thomas Christy u. Co. in London importirt. Die Droge besteht aus 2—3 m langen, nahezu cylindrischen Körpern, die sich bei näherer Untersuchung als Blätter herausstellen, welche höchstwahrscheinlich von Sanseviera cylindrica oder einer sehr nahe verwandten Art abstammen. Als besonders charakteristisch für die Gattung Sanseviera gelten die netzförmigen Verdickungen der Zellen des Grundgewebes. Die Radialwände der Epidermis sind sehr zart; auch unterhalb der Cuticula sind Calciumoxalatkrystalle vorhanden. Die Spaltöffnungen sind eingesenkt; in jeder Schliesszelle fand sich ein Tropfen öliger Substanz. Im ganzen Blatte finden sich isolirte Bastbündel, die einzelnen Bastzellen besitzen zarte Querwände. Die Oberfläche der Droge ist durch Panachirung abwechselnd heller und dunkeler gefärbt. Die einzelnen Bastzellen sind langgestreckt, zugespitzt, von 2—4,5 mm Länge; sie sind schwach verholzt, am meisten die Mittellamelle [1]).

Smilax. Ueber eine *verfälschte Sarsaparille*, von welcher über Newyork eine Partie in England eingeführt ist, berichtet H. C. Greenish [2]). Die Droge, das Rhizom eines Farns, besteht aus durchschnittlich 3 Fuss langen, sehr dunkelbraunen, meist glatten Stücken, deren Rindenpartie leicht ablösbar ist, während der Centralkern leicht in dünne Platten zerfällt. Hier und da sind Wurzelfasern und die Reste von oberirdischen Stämmen zu erkennen. Bei mässiger Vergrösserung zeigt der Querschnitt nach Aussen eine braune Schicht, die aus mehreren Reihen brauner oder gelber, leicht verdickter Parenchymzellen besteht, die ein stärkemehlreiches Grundgewebe einschliessen. Neben zwei grossen, von einer Endodermis umschlossenen Gefässbündeln finden sich in einem der Peripherie näherliegenden Kreise eine wechselnde Zahl kleiner. Jedes Bündel besteht hauptsächlich aus einer inneren Masse von Gefässen und Holzparenchym. Das von einem schmalen Bastringe umschlossene Xylem enthält Siebröhren und cambiforme Zellen, darauf folgt eine Reihe von Parenchymzellen mit Amylum, hierauf die Endodermis. Die Gefässe sind leiterförmig, die Siebröhren scharf zugespitzt. Vielleicht handelt es sich um eine Pterisart; das früher im europäischen Handel vorkommende Rhizom von Polypodium Calagnala ist es nicht. Uebrigens wird in Südamerika eine Menge von Rhizomen aus der Abtheilung der Farne nach Art der Sarsaparille benutzt.

Urginea Scilla (Scilla maritima) wird, wie Carl Bauer [3]) mittheilt, häufig mit Eucomis punctata Aiton verwechselt. Die Verwechslung der Droge mit Zwiebeln mehrerer Ornithogalum-Arten ist bekannt. Erst in letzter Zeit sind Verwechselungen mit Zwiebeln von Eucomis punctata, einer im Kapland einheimi-

1) Chem. Ztg. 1893, No. 93. 2) Pharm. Journ. Transac. 1893, 428; durch Pharm. Ztg. 1894, 44. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Vereins 1893, 133.

schen Liliacee vorgekommen. Habituell sehen sich Scilla maritima und Eucomis punctata nicht unähnlich. Zur Blüthezeit aber bildet bei der letzteren der über der Blüthentraube stehende, aus lanzettlichen Stützblättern gebildete Schopf ein auffallendes Unterscheidungsmerkmal.

Lobeliacae.

Isotoma longiflora stammt ursprünglich aus Westindien (Cuba), ist aber jetzt auf Java sehr verbreitet. Die Pflanze enthält ausser dem von M. Greshoff isolirten Alkaloid *Isotomin,* welches eine fixe Basis darstellt, noch Spuren einer flüchtigen Base. Sie gilt in Cuba für sehr giftig, wird dort auch als blasenziehendes Mittel und in kleinen Mengen als Drasticum und bei veralteter Syphilis benutzt. Sie führt bei den Spaniern den Namen Rebenta caballos, weil Pferde, die sie fressen, daran häufig zu Grunde gehen. Sie ist ein 5—6 dm hohes Kraut, der Stengel und die sitzenden Blätter sind behaart: die abwechselnd gestellten Blätter sind linienförmig, etwa 1 dm lang, grob gezähnt, zwischen den Zähnen finden sich schwache Zähne und Pünctchen. In den Blattachseln stehen einzeln die kurzgestielten Blumen mit weisser, 1 dm langer, röhrenförmiger Blumenkrone, die in 5 kurze, gleiche Lappen endigt; die Staubblätter sind bis oben mit der Kronenröhre verwachsen und tragen 5 ebenfalls verwachsene, sämmtlich am Gipfel mit pinselförmigen Haaren besetzte Staubbeutel, von denen 3 länger als die beiden anderen sind. Die mit dem Ovarium verwachsene Kelchröhre ist glockenförmig, fünfeckig, mit 5 linienförmigen, an den Rändern mit schwachen Stacheln besetzten Lappen. Das zweifächrige Ovarium enthält in jedem Fache zahlreiche, an der fleischigen, centralen Placenta sitzende Eichen; der lange Griffel endigt in einen abgestutzten, zweifächrigen Stempel, der kaum über die durch die Verwachsung der Staubbeutel gebildete Röhre hinausragt. Die Frucht ist eine durch Krümmung des kurzen Stiels nach unten gekehrte, abgestutzt eiförmige Kapsel, die grösstentheils in dem bleibenden Kelch steckt und oben mit zwei Klappen fachspaltig aufspringt. Das Phloëm aller Theile der Pflanze enthält weissen Milchsaft. Das Isotomin sah wie ein zähes, schwach roth gefärbtes Harz aus; bei Erwärmung von 0,4 g mit ein wenig Wasser auf dem Wasserbade wurde die Masse weicher, verbreitete einen durchdringenden, einigermaassen an Orangenblüthe erinnernden Duft, wurde jedoch nicht gelöst. Durch Beifügung einiger Tropfen verdünnter Salzsäure erhielt P. C. Plugge [1]) eine gelb gefärbte, schwach sauer reagirende Lösung, die durch Verdünnung mit Wasser auf ein bestimmtes Volum gebracht wurde. Die mit dieser Lösung angestellten Thierversuche charakterisirten das Isotomin als ein Gehirn und verlängertes Mark schnell, das Rückenmark langsamer lähmendes Gift. Es ist ein Herzgift, welches das Herz in Diastole stillstehen

1) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1893, 266.

macht. Es stimmt in vielen Puncten mit dem Lobelin, dem Alkaloid von Lobelia inflata L. überein und kann letzteres ersetzen.

Loganiaceae.

Strychnos. Beiträge zur *Kenntniss einiger Strychnosdrogen* lieferte C. Hartwich [1]).

A. *Rinden.* Im Jahre 1892 (s. Jahresber. 1892, 543) theilte Beckurts die Untersuchung einer von Strychnos nux vomica abgeleiteten Rinde mit, in der sich neben Brucin nur geringe Spuren von Strychnin finden. Dieser auffallende Befund wie das Aussehen der fraglichen Rinde veranlassten Hartwich auf den Bau der Strychnosrinden näher einzugehen; der Vieles aufklärenden Arbeit sei das Folgende im Auszuge entnommen. Eine unzweifelhaft echte Rinde von Strychnos nux vomica liess folgende Entwicklung erkennen: Das jüngste Internodium eines blühenden Zweiges zeigte eine Epidermis mit sehr stark verdickter Aussenwand und darüber gelagerter dünner Cuticula. Die mittleren Partien der aus etwas tangential gestrecktem Parenchym bestehenden Mittelrinde zeigen deutlich collenchymatische Verdickung. Der Bast, der aus 5 Zelllagen besteht, ist von diesen Partien durch eine gewöhnlich einfache Lage stark verdickter, unverholzter Bastfasern getrennt. Zwischen Bastfasern und Holz bildet sich sehr bald ein 1—2 Reihen starker Ring aus Steinzellen, welche stark verdickt, mit verzweigten Tüpfeln versehen und sehr schön geschichtet sind. Dieses frühzeitige Auftreten des Steinzellenringes ist für Strychnos sehr charakteristisch. Auf der Aussenseite des Ringes liegen dann die primären Fasern, welche mit der Zeit immer mehr zusammengepresst werden und schliesslich überhaupt nicht mehr aufzufinden sind. Oxalatkrystalle treten frühzeitig auf. An 2—3jährigen Achsen beginnt die Bildung von Borke mit verdickten Wänden in einer tiefer gelegenen Zellschicht der primären Rinde; die für die Strychnosrinden so sehr charakteristischen Bastinseln treten im dritten Jahre auf und kommen so zu Stande, dass das Cambium an einer bestimmten Stelle aufhört Holz zu bilden, wogegen an diesen Stellen die Bildung des Bastes mit besonderer Energie vor sich geht. Auf diese Weise versinken die Bastinseln immer tiefer ins Holz, da letzteres an den übrigen Stellen des Cambiums in normaler Weise gebildet wird. An beiden Seiten der Insel findet eine Unterbrechung des Cambiums statt, so entsteht aber auf ihrer Aussenseite ein neues Cambium in der secundären Rinde, das die Lücke schliesst. Siebröhren zeigt die secundäre Rinde deutlich in dem frühesten Stadium, wo die Bildung der Bastinseln noch nicht begonnen hat; sobald Bastinseln gebildet werden, die Thätigkeit des Cambiums im übrigen aber ziemlich träge ist, entstehen Siebröhren in den Inseln, während die vorher gebildeten obliteriren. Bei älteren, einen ansehnlichen Bast bildenden Rinden kann man im Bast

1) Festschrift der 50jährigen Stiftungsfeier des Schweiz. Apoth.-Vereins.

obliterirte Partien finden, die den Charakter zusammengepresster Siebröhren (Hornbastparenchym) zeigen. Sehr charakteristisch für die Strychnosrinden sind ferner die Oxalatkrystalle, welche mit einer Membran umgeben und mittelst derselben an der Zellwand befestigt sind; in vielen Fällen ist der ganze Raum zwischen Zellwand und Krystall mit dieser umschliessenden Masse ausgefüllt. Häufig sind mehrere Krystalle in einer Zelle vorhanden, oder letztere ist mit zahlreichen kleinen Krystallen erfüllt. Die Krystallmembranen sind stark verholzt, besonders in den übereinanderstehenden mit Krystallen versehenen Zellen, bei denen auch die trennenden Membranen verholzen. Diese Krystalle mit ihren Fasern sowie der Steinzellenring und die Bastinseln bilden die wichtigsten Charakteristica aller Strychnosrinden. — Die von Beckurts untersuchte Rinde zeigt dagegen einen vom obigen so abweichenden Bau, dass Hartwich sie überhaupt nicht für eine Strychnosrinde, vielleicht nicht einmal für eine Loganiaceenrinde halten kann. Sie besteht aus Röhren, die bis 15 cm lang und 2 cm breit sind. Die Dicke der Rinde beträgt 2 mm. Auf der Aussenseite ist die Rinde mit einem ziemlich dicken Kork von graubrauner Farbe bedeckt, der stellenweise durch deutliche Quer- und Längsrisse ungefähr in Quadrate abgetheilt ist. Wo der Kork abgefallen ist, kommt die schwarzbraune Farbe der Rinde zum Vorschein, welche Farbe auch die deutlich streifige Innenseite zeigt. Auf dem Querschnitt erscheint die Rinde mehr rothbraun. Unter der Lupe erkennt man in der gleichförmigen Grundmasse weisse Puncte. Der Bruch ist glatt; er lässt keinerlei Formen erkennen. Der Geschmack ist intensiv bitter. Wie man sieht, ist die fragliche Rinde von der Strychnosrinde besonders durch die viel dunklere Farbe und die hellen Puncte auf dem Querschnitte deutlich verschieden. Die Unterschiede treten bei der mikroskopischen Prüfung noch viel deutlicher hervor. So bilden u. A. die Steinzellen keinen Ring; Siebröhren sind im Baste mit Leichtigkeit aufzufinden; die Oxalatkrystalle der Rinde sind nicht so häufig, wie in der Strychnosrinde und nicht in eine Membran eingeschlossen. Ausserdem zeigt die Rinde Secretschläuche, die bei Strychnosrinden nicht vorkommen. Als Familien, zu denen die Rinde vielleicht gehören könnte, wären nach Ansicht Hartwich's die Apocyneen und Asclepiadeen zu nennen. Das Resultat der Beckurts'schen Untersuchung dieser Rinde ist sehr interessant, da Strychnin und Brucin bisher ausschliesslich bei der Gattung Strychnos aufgefunden worden sind.

Neuerdings ist nun noch eine zweite Rinde hinzugekommen, in der von Beckurts ebenfalls ein Alkaloid gefunden wurde, das die Reactionen des Strychnins gab. Die Rinde war 1892 von Caesar und Loretz als Cortex Strychnos bezogen worden und stellte sich als identisch mit einer als „Angusturarinde von Curaçao" bezeichneten Rinde heraus, die Hartwich schon 1888 (in „Chem. Ztg." p. 1277) beschrieben hatte. Diese dritte Rinde ist auf der Aussenseite gelblich oder grünlich-grau bis grau-braun,

ziemlich glatt, oft mit einem deutlichen Flechtenanflug, an zahlreichen Stellen mit flach muschelförmigen Borkeschuppennarben versehen. Die Innenseite ist gelblich bis hellrothbraun. Der Bruch ist glatt, ohne Fasern, der Geschmack intensiv bitter. Die mikroskopische Untersuchung ergab die Berechtigung, auch diese Rinde, welche auf den ersten Blick der Angosturarinde sehr ähnlich sieht, den Apocyneen zuzuzählen. Wegen des Vorkommens von Strychnin in dieser Rinde mahnt Hartwich zur äussersten Vorsicht beim Ankaufe der Angosturarinde. Die Fabrikanten von Angosturabittern sollten sich lieber einem anderen Bitterstoffe zuwenden.

B. *Samen.* Die Samen von Strychnos spinosa Lam., aus Westafrika und Madagaskar stammend, sind nach Untersuchungen von Meyer vollständig ungiftig. Sie zeigen äusserlich grosse Aehnlichkeit mit den Samen von Str. nux vomica; sie sind scheibenförmig, aber in der Regel nicht kreisrund, doch kommen auch fast kreisrunde Samen vor. Am Rande sind sie deutlich zugeschärft, auf der einen Seite etwas gewölbt. Die wulstartige Auftreibung, die bei Str. nux vom. Hilum und Micropyle verbindet, fehlt. Die Samen sind von matt gelblich graubrauner Farbe und nicht behaart. Bei Str. nux vom. besteht die Samenschale aus einer dünnen Lage zusammengepresster Zellen (sog. Nährschicht) und der Epidermis, deren Zellen nach oben zu Haaren auslaufen. Zuweilen findet man den Samen stellenweise noch mit einem Häutchen, den innersten Schichten des Pericarps angehörig, bedeckt. Die Samenschale von Strychn. spin. Lam. zeigte dagegen über der Nährschicht zwei Schichten, von denen die untere die haarlose Epidermis bildet, die obere aus Zellen von unregelmässiger Gestalt besteht, welche dem Pericarp angehören und dem Häutchen mancher Samen von Str. n. vom. entsprechen. Es nimmt also hier das Pericarp am Aufbau der Samenschale Theil, deren äussere, haarlose Schicht verstärkend. — Die Samen von Strychnos spinosa Harvey (Bremia), aus Natal stammend, zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit den Ignatiusbohnen, da sie wie diese unregelmässig kantig sind, auch mit der Schale, wie diese fest am Fruchtfleische haften, während das Endosperm mit dem Embryo lose in der Mitte liegt. Sie schmecken nur ganz schwach bitter, scheinen also nur wenig Alkaloid zu enthalten. Der Bau der Samenschale ist dem von anderen Strychnosarten sehr ähnlich; die Epidermiszellen sind aber im Querschnitt von regelmässig polyedrischer Gestalt. Das obere Viertel der Zellen ist etwas verschmälert und zeigt Leisten, die in der Regel nicht anastomosiren. Jedenfalls entspricht dieser obere Theil den Haaren der anderen Arten, oder richtiger gesagt, die Zellen sind nach oben zu ganz kurzen Haaren ausgewachsen, die mit den innersten Schichten des Pericarps eng verbunden sind. — Schliesslich erwähnt Hartwich noch der Verbindungen des Plasmas benachbarter Zellen, für welche das Endosperm von Str. n. vom. bekanntlich ein besonders günstiges Object ist. Die Tangential-

schnitte aus tieferen Partien der trockenen Samen kamen behufs Sichtbarmachung der Verbindungsfäden wenige Minuten in Schwefelsäure (2 + 1), wurden dann sorgfältig ausgewaschen und in eine Lösung von Hofmann's Blau in 50 %ig. Alkohol mit wenigen Tropfen Essigsäure gebracht, nach etwa 10 Minuten entfernt und in Wasser untersucht. Es liessen sich dann bei allen untersuchten Arten die zarten Plasmafäden, tief blau gefärbt, erkennen; in vielen Fällen durchsetzten sie gleichmässig die ganze Wand, in anderen fanden sie sich nur zwischen den Tüpfeln benachbarter Zellen.

Ueber die *Werthbestimmung einiger Drogen und galenischer Präparate* macht C. C. Keller in der Festschrift der 50jährigen Stiftungsfeier des Schweiz. Apotheker-Vereins [1]) bemerkenswerthe Mittheilungen, denen in aller Kürze das Folgende entnommen ist. a. Bestimmung des Alkaloidgehalts der Strychnossamen. 15 g des gut getrockneten Pulvers werden in einem 12 cm langen, 25 mm weiten Glasrohre, welches in ein 7 mm weites, an der Spitze schräg abgeschnittenes Ausflussrohr von 5—6 cm Länge endet und oben abgeschliffen ist (zum Zwecke der Bedeckung mit einer Glasplatte), in der Weise mit Aether erschöpft, dass auf einen kleinen, in der Ansatzstelle des engeren Rohres befindlichen Wattepfropf das Drogenpulver gegeben, durch Anstossen gleichmässig eingedrückt und darauf der Aether gegossen wird. Man lässt nach einmaligem Ansaugen des Aethers von letzterem soviel durchfliessen (ca. 100 cc), dass eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand mehr giebt. Durch diese Aetherextraction wird das Fett beseitigt; mit diesem geht aber eine gewisse Menge der Alkaloide in Lösung, aus der sie in der Weise gewonnen werden, dass man zu der Aetherlösung 5 cc $^{1}/_{10}$-Normalsalzsäure und 10 cc Wasser giebt, nach Trennung der Flüssigkeiten den Aether möglichst abgiesst und die völlige Abscheidung durch einen kleinen Scheidetrichter bewirkt. Flasche und Trichter spült man mit soviel Wasser nach, dass man schliesslich 25 cc wässeriger Lösung hat. Diese Lösung bringt man nun in ein Glas von 250 g Inhalt, in welches man schon vorher die ganze im Extractionsrohre befindliche Masse mit einer auf 100 g ergänzten Menge Aether, 50 g Chloroform und 10 cc 10 %iger Ammoniakflüssigkeit gegeben und eine halbe Stunde geschüttelt hatte, und schüttelt das Ganze nochmals kräftig um. Nach erfolgter Trennung giesst man 100 g der Lösung ab, filtrirt durch ein kleines mit Chloroformäther befeuchtetes Filter in ein tarirtes Erlenmeyerkölbchen und destillirt Chloroform und Aether ab. Die Alkaloide hinterbleiben als farbloser Firniss, welcher von dem hartnäckig anhängenden Chloroform befreit wird, indem man ihn zwei- bis dreimal mit absolutem Alkohol übergiesst, den man im Wasserbade wegkochen lässt, wonach die Alkaloide krystallinisch werden und bei 95—100°

1) Durch Apoth. Ztg. 1893, 542, s. auch Cinchonarinde und Ipecacuanha (Rubiaceae).

bis zum constanten Gewichte getrocknet werden können. Der Alkaloidgehalt von vier verschiedenen Strychnossamenpulvern des Handels wurde wie folgt ermittelt:

1. Sem. Strychni pulv. cum Epid. von Gehe & Co. = 2,64 %,
2. do. von Cäsar & Loretz = 2,685 %,
3. Sem. Strychni pulv. sine Epid. von Gehe & Co. = 2,855 %,
4. do. von Cäsar & Loretz = 2,78 %.

Zur Titration verwendet Keller Jodeosin als Indicator, welches sich speciell zur Titration des Strychnins und Brucins eignet, während bei Chinaalkaloiden, Emetin, Atropin und anderen Haemotoxylin ebenso günstige Resultate liefert. Das eingeschlagene Verfahren ist folgendes:

Die gewogenen Alkaloide werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen in wenig (ca. 5 cc) Chloroform unter gelindem Erwärmen gelöst, dann etwa 40 cc Aether, 10 cc Wasser und ein Tropfen einer alkoholischen Jodeosinlösung (1:100) zugesetzt und nun etwa 10 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zufliessen gelassen. Das Kölbchen wird mit einem gut schliessenden Korke versehen und kräftig umgeschüttelt, dann wird mit $^1/_{10}$-Normalammoniak zurücktitrirt, bis eine bleibende Rothfärbung der wässrigen Flüssigkeit eintritt, wobei nach jedem Zusatz von Ammoniak das Kölbchen wieder verschlossen und gut umgeschüttelt wird. Da nach Beckurts in den Strychnossamen ungefähr gleiche Theile Strychnin und Brucin enthalten sind, entspricht 1 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure 0,0364 g Alkaloid. Die bezüglichen Versuche ergaben, dass die Wägung für pharmaceutische Zwecke vollkommen ausreicht. Erhebliche Differenzen zwischen Wägung und Titration zeigen sich nur, wenn das Verhältniss vom Aether zum Chloroform nicht in der vom Verfasser angegebenen Weise gewählt wird. Nimmt man mehr Chloroform, so wird die Ausbeute zu gross, da jedenfalls ein Glykosid (Loganin) mit in Lösung geht; nimmt man zu wenig Chloroform, so riskirt man Verluste durch Auskrystallisiren der Alkaloide, welche in reinem Aether fast unlöslich sind.

b. Bestimmung des Alkaloidgehalts der Strychnosrinde. Dieselbe wurde wie die vorige Bestimmung vorgenommen, nur mit dem Unterschiede, dass die gepulverte Droge zuerst mit einer Mischung von Chloroform und Aether, dann mit reinem Aether erschöpft wurde. In der Rinde, welche Hartwich in derselben Festschrift pharmakognostisch beschrieben (s. das vorhergehende Referat), fand Keller 4,55—4,56 % Alkaloide, deren Trennung 33,6 % Strychnin und 66,4 % Brucin ergab.

c. Bestimmung des Alkaloidgehalts in Extr. Strychni spir. sicc. Ph. helvet. Ed. III. 1,5 g trockenes, feingeriebenes Extract bringt man in ein Medicinglas von ca. 150 g Inhalt, in welchem sich 10 g Wasser befinden, schüttelt kräftig um bis zur gleichmässigen Mischung, setzt 30 g Chloroform und 60 g Aether hinzu, und nach abermaligem Schütteln 5 cc Ammoniakflüssigkeit (10 %). Nach kräftigem Durchschütteln und viertel- bis halbstündigem Absitzen giesst man 60 g der Chloroform-Aetherlösung

ab und filtrirt durch ein mit Chloroform-Aether befeuchtetes Filter etc. wie unter a. Ein selbstbereitetes Extract zeigte einen Alkaloidgehalt von 21,2 %.

d. Quantitative Trennung von Strychnin und Brucin. 0,2—0,4 g des bei 95—100° getrockneten Alkaloidgemenges werden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (10 % H_2SO_4) im Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach vollständigem Erkalten der Lösung setzt man 1 cc conc. Salpetersäure (sp. G. 1,41—1,42 = 68 % HNO_3) hinzu und schüttelt die Mischung um. Beim Erkalten der schwefelsauren Lösung scheidet sich öfter etwas Strychninsulfat ab, welches aber auf Zusatz von Salpetersäure meist wieder in Lösung geht. Zugleich tritt die rothe Brucin-Salpetersäurefärbung auf. Man lässt die Mischung eine bis anderthalb Stunden stehen, fügt dann 40 g Chloroform und 40 g Aether hinzu und schüttelt gut um; nunmehr werden 10 cc Ammoniakflüssigkeit (10 %) hinzugesetzt und während einiger Minuten kräftig durchgeschüttelt. Hierauf giesst man 40 g Chloroform-Aetherlösung ab, fitrirt durch ein kleines mit Chloroform benetztes Filter in ein tarirtes Kölbchen und destillirt im Wasserbade ab. Der Rückstand wird bei 95—100° getrocknet und gewogen. — Das Verfahren beruht darauf, dass Brucinsulfat durch verdünnte Salpetersäure schon in der Kälte zerstört, Strychninsulfat dagegen dadurch nicht verändert wird. — Man thut gut, das rohe Alkaloidgemenge vor der Bestimmung einer Reinigung zu unterwerfen, indem man es in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure durch Erwärmen löst, die Lösung filtrirt und im Scheidetrichter mit Chloroform-Aether unter Zusatz von Ammoniak neuerdings ausschüttelt. Die Alkaloide hinterbleiben dann fast farblos und in verdünnten Säuren völlig löslich. Ein eintretender Verlust kommt nicht in Betracht, da es sich ja nur darum handelt, dass das Mengenverhältniss der beiden Alkaloide das nämliche bleibt. Im Uebrigen verfährt man wie oben angegeben. Im Mittel der Bestimmungen betrug der Gehalt an Strychnin 47,16 %, der an Brucin 52,84 %.

Verschiedene Indianerstämme Südamerikas, wie die Macusis, Orecumas und Wapisianas bereiten das *Pfeilgift Woorali* nach Thomas J. Keenan [1]) in folgender Weise: Die Wurzeln von Strychnos toxifera, Schomburgk, Strychnos Schomburgkii und Strychnos Cogens Benth. werden ausgepresst und der gelatinöse Saft mit demjenigen von Cocculus toxiferus und einer Arumspecies und Wurzelstücken von drei verschiedenen Piperaceenarten vermischt. Hierzu giebt der Medicinmann des Stammes zwei Arten giftiger Ameisen und Giftzähne todter Schlangen. Das Ganze wird dann über dem Feuer bis zur Sirupsdicke gelinde eingekocht. Nach dem Erkalten erstarrt der Saft zu einer halbfesten Masse, welche in besonderen kleinen irdenen Gefässen aufbewahrt wird.

---

1) Pharm. Record 1893, 173.

Mit den *Malaischen Pfeilgiften* hat R. Stockman[1]) physiologische Versuche an Kaninchen und Fröschen angestellt. Hiernach ist das „Ipoh aker“, obgleich die Stammpflanze eine Strychnosart ist, als ein Herzgift zu betrachten. Die Wirkungen sind denjenigen der Digitalis ausserordentlich ähnlich. Längeres Erhitzen des Präparates mit Wasser oder Alkohol scheint die active Substanz zu ersetzen. Ebenso scheint das „Aker lampong“ die Wirkung eines Körpers und einer Digitalisgruppe hervorzubringen. Bei Kaninchen entstanden keine charakteristischen Symptome, es liess sich nur allgemeine Depression feststellen. — Ausserdem hat der Verfasser noch Antiarin, Strophanthin und Urechitin bezüglich ihrer Wirkung auf Frösche untersucht und gefunden, dass die tödtliche Dosis des Strophanthins $^1/_{4500}$, des Urechitins $^1/_{2600}$, des Antiarins $^1/_{6400}$ gran beträgt.

Magnoliaceae.

Drimys Winteri Forst. F. A. Flückiger[2]) nimmt Veranlassung, auf die im Jahresber. 1892, 115 gebrachte Mittheilung, wonach es Th. Schuchardt gelungen sein soll, Blüthen, Früchte, Samen, Blätter, Zweige und Aeste des Baumes zu beschaffen, welcher die echte Cotorinde liefert, und K. Schumann bei Untersuchung dieser Drogen gefunden hat, dass darnach Drimys Winteri Forst. var. granatensis Eichl. die Stammpflanze der Cotorinde wäre, zurückzukommen. Dass Schumann in dem ihm von Schuchardt vorgelegten Material Drimys Winteri erkannt hat, ist eine Thatsache für sich; aber ein Irrthum ist es, dass Schuchardt daraus den Schluss zog, die Rinde des genannten Baumes sei einerlei mit der Cotorinde. Weder äusserlich, noch in ihrem Bau bieten die unter dem Namen Coto vorkommenden Rinden eine genügende Aehnlichkeit mit der Wintersrinde dar, um sie damit verwechseln zu können. Es muss daher entschieden betont werden, dass die Cotorinden nicht der Drimys Winteri zugeschrieben werden dürfen, wie es bereits von Holmes (Jahresbericht der Pharm. 1891, 115), sowie von Vogl (Commentar z. österr. Pharm. 1892, 233) ebenfalls gerügt oder doch zweifelnd angedeutet worden ist. Flückiger stellt die Ableitung der Cotorinden von Drimys in Abrede, bedauert aber gleichzeitig, dass seine Bemühungen für die Ausmittelung der wahren Stammpflanze erfolglos geblieben sind. In letzterer Hinsicht ist die Wintersrinde genau bekannt, nicht aber ihre chemischen Bestandtheile; das umgekehrte Verhältniss gilt von den Cotorinden.

Untersuchungen von W. Elborne[3]) über die Coto-Rinde verfolgen den Zweck, die *Abstammung der Cotorinde* festzustellen. Echte Cotorinde ist im Handel nicht sehr häufig, man findet meistens eine in ihren physikalischen Eigenschaften der echten sehr ähnliche Paracotorinde, die natürlich kein Cotoïn enthält. Coto-

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1195, 945. 2) Apoth. Ztg. 1892, 28. 3) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1209, 168.

rinde soll am Amazonenstrom, Paracotorinde an den Ufern des Mapiri gesammelt werden; der botanische Ursprung beider ist unbekannt. Eine Probe echter Cotorinde wurde zur Identificirung nach Bogota geschickt und dort als „canelo“ mit der wahrscheinlichen Abstammung von einer Drimys, welche an der Küste von Columbien und Venezuela einheimisch ist, erkannt. In Mexico und Chili wird unter „canelo“ die Rinde von Drimys Winteri verstanden, welche aber in ihrem anatomischen Baue von der echten Cotorinde durchaus verschieden ist. Eine weitere Nachforschung führte zu demselben Ergebniss. Auf der Heidelberger Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte war eine Cotorinde aus Venezuela ausgestellt, deren Abstammung unschwer als Drimys Winteri var. granatensis erkannt wurde. Das aus derselben erhaltene „Cotoin“ hatte die Formel $C_{21}H_{18}O_6$, während das Cotoin aus der echten Bolivianischen Cotorinde die Formel $C_{21}H_{18}O_6$ besitzt. Der Verf. hofft durch weitere Untersuchungen diese Verschiedenheiten aufzuklären. Zum Schluss erwähnt der Verf., dass nach der Ansicht Vieler die Cotorinde von einer Lauracee abstammen solle. In der That hat Bayon neuerdings eine Laurus gigantea beschrieben, welche in dem Coto-Gebiet vorkommt, deren Rinde aber noch nicht näher untersucht ist.

Illicium verum. Es ist bekannt, dass vor etwa einem Decennium in Europa die Einführung der Früchte von Illicium religiosum Sieb. und Zucc. an Stelle von Illicium verum mehrfach Vergiftungen hervorgerufen hat. Gegenwärtig wird Indien mit diesen gefährlichen Früchten überschüttet, die nach Mittheilung von J. G. Prebble [1]) in den Drogenhandlungen in Bombay vollständig die echten Sternanisfrüchte ersetzt haben. Echter Sternanis wird in Bombay seit 3 oder 4 Jahren überhaupt nicht mehr eingeführt und ist auch in Calcutta nicht zu erhalten, da Alles von Singapore direct nach Europa versendet wird. Uebrigens werden die Sikkimifrüchte zu einem 5fach geringerem Preise verkauft als der Sternanis. Es erscheint auf den ersten Blick auffallend, dass ausser einer von Prebble berichteten Vergiftung eines 4jährigen Hindumädchen die Litteratur keine Intoxicationen durch die gefährliche Frucht meldet. Aber man muss bedenken, dass Sternanis nur als Zusatz zu anderen Gewürzen dient und daher die substituirte Droge immer nur in kleinen Mengen zur Anwendung kommt. In dem von Prebble berichteten Falle entsprach das Bild der Intoxikation ganz dem vom Verf. früher bei Thieren gesehenen, und zeigte die tonischen und klonischen Krämpfe, wie sie Santonin, Pikrotoxin und andere sog. Hirnkrampfgifte hervorbringen. Der Fall verlief in 14 Stunden tödtlich. Die Angabe, dass ausser den Sikkimifrüchten noch andere Illiciumfrüchte an Stelle von Sternanis verkauft würden, hat Prebble nicht bestätigen können.

---

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, Juli 6, 21; durch Pharm. Ztg. 1893, 547.

Marantaceae.

Maranta arundinacea. Eine besondere Art *Arrowroot* wird in den meisten Gärten Zanzibars cultivirt. Schon der Habitus ist von dem der Maranta arundinacea bedeutend verschieden, insbesondere die Blattform. Die Zubereitung der Wurzeln zur Gewinnung des Stärkemehls scheint indessen dieselbe zu sein, wie bei der echten Stammpflanze des Pfeilwurzelmehls. Die Uwanga hat eine fleischige, knotige Wurzel, die wiederholt gewaschen und dann an der Sonne getrocknet wird. Die so zubereiteten Wurzeln, mit Zucker gemischt, sind eine Lieblingsspeise der Araber. Die Pflanze könnte in ausgedehntestem Maasse auf der ganzen Insel gebaut werden und so einen lohnenden Exportartikel liefern, zumal der Anbau ein leichter ist und man unmittelbare Erfolge erzielt. Die Pflanzen werden durch Wurzeln vermehrt. Leichter, lehmiger Boden ist für das Gedeihen derselben am günstigsten. Schon die einjährigen Wurzeln können zur Bereitung des Stärkemehls Verwendung finden.[1])

Die Substitution von Taccastärke (von Tacca pinnatifida) sog. Tahiti-Arrowroot ist nach Th. Waage[2]) kenntlich besonders dadurch, dass in den Stärkekörnchen 2 bis 3 Schichtungszonen sehr deutlich hervortreten.

Malpighiaceae.

Coriaria myrtifolia, der Gerberstrauch oder Lederbaum bietet in Beziehung auf die Pharmakognosie und Pharmakologie, technische Rohstoffkunde und Landwirthschaft vielfaches Interesse. Die Blätter, *Redoul,* sind seit langer Zeit als giftig bekannt. Zu Beginn des Jahrhunderts hat man in Paris Folia Sennae mit den Blättern des Gerberstrauches verfälscht gefunden. Ueber eine besondere Verwendung der Blätter in medicinischer Beziehung ist nichts bekannt, auch die Wirkung des in denselben enthaltenden Glykosides, des Coriamyrtins, ist noch nicht untersucht worden. Hingegen ist die Bedeutung der Droge in technischer Beziehung zum Gerben und Schwarzfärben verwendeter Rohstoffe nicht zu unterschätzen, wie T. F. Hanausek[3]) des Näheren ausführt. Redoul, auch als provençalischer Sumach bezeichnet, liefert mit Eisenvitriol auf Tuch und Seide violette Farben. Wichtiger ist aber die Verwendung zum Schwarzfärben und zum Gerben, zu welchen Zwecken in der Provence nicht allein die Blätter, sondern auch die jungen Zweige verwendet werden. Das Leder wird dadurch wohl früher gar, aber zum Gebrauch schlechter. In neuester Zeit hat man gefunden, dass die Raupe des Ailanthusspinners, Bombyx Cynthia, sich mit Coriariablättern gut aufziehen lässt, wodurch die Möglichkeit geboten ist, im südwestlichen Frank-

---

1) Consular Report. 1892, 266; durch Pharm. Journ. and Trans. 1893 No. 1187, 769. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 3) Pharm. Post 1892, 1338.

reich, in Spanien und Nordafrika die Seidenspinner auf einem daselbst einheimischen Gewächse fortzubringen. Das Blatt von Coriaria myrtifolia ist einfach, kreuzständig und zeigt breite und schmale Formen. Die breite Blattform ist breiteiförmig-lanzettlich, die Längenmaasse verhalten sich zu den dazu gehörigen Breitenmaassen im Mittel wie 40 : 23 mm. Die schmale Blattform, die häufigere, ist eiförmig-lanzettlich, abgerundet rhombisch-lanzettlich und verhält sich 34 : 15 mm. Die Blätter sind stets ganzrandig, glatt und kahl, oberseits dunkel-, unterseits lichtgrün; sie sind sitzend, häufiger ist aber ein sehr kurzes Stielchen vorhanden. Die Nervatur ist strahlenförmig und bogenläufig. Die Elemente der beiden Oberhautplatten der bifacial gebauten Blätter dienen zur Unterscheidung des Redouls von echten Sumach-Arten, während die Oberhautzellen der Blattunterseite die typischen Leitelemente zur Erkennung des Redoulpulvers darbieten. Die Blätter enthalten einen grossen Reichthum an Gerbsäure und ein giftig wirkendes Princip, das Coriamyrtin, welches mikrochemisch in folgender Weise nachgewiesen werden kann. Man legt den Schnitt zunächst in alte Jodjodkaliumlösung, dann in starken Alkohol und setzt nun einen Tropfen conc. Natronlauge hinzu. Es tritt dann augenblicklich eine purpurviolette Färbung auf und aus dem Objecte scheiden sich tiefrothe Körnchen ab. Nach 10—15 Minuten verschwindet die Färbung gänzlich und es bleibt ein gelber Niederschlag zurück. Von anderen Coriaria-Sorten, C. thymifolia Humb., die Tintenpflanze, welche in Neu-Granada einheimisch ist, ist bekannt, dass deren anfänglich rother, an der Luft bald schwarz werdender Saft, Chami genannt, ohne weitere Zubereitung eine unauslöschliche Tinte liefert. Ebenso wird von Coriaria ruscifolia L. (Neuseeland, Kermatec- und Chataminseln, Chile) eine schwarze Farbe gewonnen.

Meliaceae.

Guarea. Ueber die aus Bolivia von Rusby vor mehreren Jahren als Ersatzmittel der Ipecacuanha eingeführte *Cocillana* liegt eine gemeinsame Studie von Rusby, Coblentz und Wilcox[1]) vor. Die Droge stellt ausschliesslich die Rinde des Stammes und der grösseren Zweige des zu den Meliaceen gehörigen Baumes, aller Wahrscheinlichkeit einer Art Guarea, dar. Sie liefert 0,13 % eines weissen krystallinischen Körpers, der bei 80° schmilzt und für einen festen Kohlenwasserstoff gehalten wird. Er hat stark aromatischen Geruch, löst sich in Chloroform, Eisessig und Essigäther, nicht in Alkalien. Ausserdem enthält die Rinde Spuren eines Alkaloids und eines Glykosids, Harz und fettes Oel.

Menispermaceae.

Cocculus laurifolius ist ein Baum mit abwechselnden, nicht oder kaum gestielten, dunkelgrünen, unbehaarten, elliptischen, an

1) Durch Pharm. Ztg. 1893, 782.

beiden Enden zugespitzten, etwa 1 dm langen und 4 cm breiten Blättern mit drei Hauptnerven, die aus dem Fusse des Blattes entspringen und von denen die beiden oberen dicht längs des ganzen Randes verlaufen. Die Pflanze ist diöcisch; die in zusammengesetzten Büscheln in den Achseln der Blätter sitzenden Blumen haben einen sechsblättrigen Kelch, dessen Blättchen zu je drei in zwei Reihen stehen, und sechs kleine, am Gipfel schwach eingeschnittene, schmutzig weisse Blumenblätter. Die männlichen Blumen enthalten sechs Staubblätter, die weiblichen drei Fruchtknoten, deren jeder aus einem Fruchtblatte besteht, das von einem kurzen Griffel gekrönt wird und ein Eichen enthält. In Indien wird die Pflanze medicinisch nicht gebraucht. M. Greshoff hat aus derselben ein Alkaloid *Coclaurin* isolirt, welches nach P. C. Plugge [1]) exquisite Curarewirkung besitzt und daher bei krampfhaften Leiden Beachtung verdient. Das farblose krystallisirende Alkaloid kommt zu 0,5 % in der dünnen Rinde, in geringerer Menge in den Blättern vor. Der Nachweis des curarinartig wirkenden Alkaloïdes hat ein besonderes theoretisches Interesse, weil dadurch die Möglichkeit nahe gelegt wird, dass auch die in einzelnen Gegenden von Südamerika zur Bereitung von Curare dienende Cocculusart (Cocculus Amazonum) ein analog wirkendes Gift enthält.

Mimosaceae.

Pentaclethra macrophylla. Unter dem Namen *„Pit Papda“* sind Samen unbekannten Ursprunges aus Bombay an den Londoner Drogenmarkt gebracht worden. Die Samen sind durchschnittlich etwa 3,5—4 cm lang und 2,5 cm breit und flach zusammengedrückt; ein Endosperm fehlt, die Samenschale ist also vollständig von dem Keimling ausgefüllt, der zwei mächtige Cotyledonen, ein kleines Würzelchen und eine kleine Plumula besitzt. Die Samenschale ist rothbraun gefärbt und lässt eine unregelmässig verlaufende Zeichnung, die von den Gefässbündeln herrührt, erkennen. An einzelnen Samen fanden sich noch Stücke einer zweiten äusseren dünneren und etwas heller gefärbten Haut. A. Wieler [2]) giebt eine eingehende, durch Abbildungen erläuterte Beschreibung der anatomischen Verhältnisse der Samen, auf welche an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Same von Pentaclethra macrophylla Benth. stammt. Die Bemühungen des Verfassers, von dieser Pflanze einen sicher bestimmten Samen zu erhalten, um ihn anatomisch mit dem vorliegenden zu vergleichen, waren leider erfolglos. Der Bau der Samenschale und die beschriebenen Oxalatkrystalle dürften eine Ermittelung der Identität erlauben. Gegen die Identität mit Pentaclethra spricht der Umstand, dass unsere Samen aus Indien stammen sollen, während jene Pflanze in Afrika heimisch

1) Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmak. 1893, 266. 2) Apoth. Ztg. 1893, 226.

ist. Man müsste hier eventuell mit der Möglichkeit einer absichtlichen Fälschung des Ursprungsortes rechnen. P. macrophylla Benth. ist ein Baum von 8—10 m Höhe mit gefiederten Blättern. Die Klappen der Hülsen rollen sich bei der Reife stark zurück und schleudern hierbei die Samen fort. Diese werden von den Eingeborenen ihres Fett- und Eiweissgehaltes wegen genossen.

Pithecolobium Saman. Das von M. Greshoff[1]) aus dieser auf Java in den Kaffeeplantagen als Schattenbaum dienenden Mimosacee dargestellte Alkaloïd *Pithecolobin* ist jedenfalls mit dem Alkaloïde identisch, welches aus der Rinde von Pithecolobium bigeminum Mart. und anderen Pithecolobiumarten gewonnen wurde. Früher hatte Verf. den Stoff ein alkaloïdisches Sapotoxin genannt, eine Bezeichnung, deren Berechtigung die Plugge'schen Untersuchungen von Neuem bestätigen. Es ist eine brennend schmeckende, höchst giftige Substanz, mit allen alkaloïdischen Eigenschaften, deren wässerige Auflösung beim Erwärmen milchig wird und beim Schütteln schäumt. Auch die physiologische Wirkung des Stoffes gleicht laut Plugge's Untersuchungen der eines Sapotoxins. Das Pithecolobin ist ein starkes, die Blutkörperchen auflösendes Protoplasmagift, welches die Reduction des Oxyhämoglobins verhindert, protoplasmatische Bewegungen aufhebt, Eiweiss und Pepton fällt, die Muskeln histologisch verändert, das centrale wie peripherische Nervensystem lähmt und Puls wie Athem verlangsamt.

Myristicaceae.

Myristica. Behufs *Cultivirung der Muscatnüsse auf Jamaica* hat man neuerdings aus Granada eine grosse Menge besonders guter Muskatnüsse dorthin gebracht. Dieselben sollen dort in Hope Gardens zur Keimung gebracht und die Pflänzchen, sobald sie das richtige Alter erreicht haben, gegen einen sehr mässigen Preis zur Vertheilung gelangen. Die Bodenverhältnisse Jamaikas sollen für Muskatnussbäume ausserordentlich günstig sein, und wenn die Pflanzer die nöthige Sorgfalt auf die Culturen verwenden, dann dürften die Versuche nicht ohne Erfolg bleiben.[2])

Ueber *Muskatnüsse* und *Muskatblüthe* s. Nahrungs- und Genussmittel.

Myrsinaceae.

Ueber die *Früchte von Embelia ribes* Burm. und *Myrsine africana* L. berichtete M. Wittkowski.[3]) Bis 1890 war die Frucht von Embelia ribes Burm. nur von Hager als wenig glaubhafte Verfälschung des Pfeffers erwähnt. Erst der X. medicinische Congress in Berlin brachte sie als „Taenifugum von erprobter Wirksamkeit" an das Tageslicht. E. Merck stellte dann das wirksame Princip, die in orangerothen, goldglänzenden Schuppen krystalli-

1) Pharm. Weekblad 1893, No. 31. 2) Pharm. Era 1893, 226.
3) Inaug.-Dissert. durch Beih. zum botan. Centralbl. 1893, 63.

sirende Embelia-Säure rein dar. Myrsine Africana dient als Verfälschungsmittel, doch sind die arzneilichen Erfolge äusserst gering. Als wichtigste Unterschiede sind nach Wittkowski folgende bemerkenswerth:

Die Gewebselemente des Exocarps besitzen bei der Frucht von Myrsine eine lichtgelbe bis dunkelgelbe, doch nie eine braune Färbung und sind wie die des Mesocarps durch reichlich zu beobachtende Intercellularräume ausgezeichnet; ferner erscheinen auch die Steinzellen des Endocarps in der Regel lichtgelb bis hellbraun, niemals aber so dunkel gefärbt als bei Embelia. Der Unterschied des Pericarps liegt darnach weniger in der Anordnung, als in der Farbe der Zellen. Das Endosperm ist insofern bemerkenswerth, als seine Elemente einen nicht eben selten gelb gefärbten Inhalt führen; die Testa, weil dieselbe bei sonst ähnlichem Bau wie in der Embelia durch die zerstreut vorkommenden Steinzellengruppen Unterscheidungsmerkmale liefert. Die falsche Embelia-Frucht besitzt eine von der echten durch ihre röthlich-braune Färbung, ebenso wie durch die spröd-zerbrechliche Beschaffenheit scharf unterscheidbare Fruchtschale. Berippung ist an derselben nur selten und dann auch nur undeutlich wahrzunehmen; der Stiel ist stets abgefallen und die Bespitzelung erfährt eine ungleich deutlichere Ausbildung; der vierzählige Kelchrest fehlt oft ganz. Hervorzuheben ist ferner, dass die Testa meist nicht häutig ausgebildet ist, sondern eine mehr schwammige Bildung und dunkelbraune bis hellbraune gleichmässige Färbung aufweist; sie liegt dem Endosperm eng an, ohne darum mit demselben verwachsen zu sein. Letzteres ist zwar auch durch besondere Partien ausgezeichnet, welche der Punctirung bei Embelia entsprechen; aber diese treten hier stets in unregelmässig länglicher Form, oft auch als ungleich breite Streifungen auf, welche sich ausser durch ihren lebhaft orangegelben Farbenton noch dadurch besonders charakterisiren, dass an ihnen schon mit unbewaffnetem Auge prächtig irisirende Krystallflitter in grosser Zahl wahrnehmbar sind. Dadurch, dass das Gewebe des Endosperms häufig zusammengeschrumpft erscheint, treten diese Krystallpartien leistenartig hervor. Die erwähnten Krystallflitter finden sich auch zuweilen an der äusseren Oberfläche der das Endosperm umgebenden Testa vor. Die Frucht der Myrsine Africana besitzt demnach so hervorstechende Eigenschaften, dass sie in Zukunft wohl kaum als Verwechselung von Embelia ribes Burm. genannt werden dürfte.

Myrtaceae.

Angophora. An der Ostküste Australiens giebt es 5 Angophoraarten (apple trees): Angophora cordifolia, subvelutina, Woodsiana, lanceolata und intermedia, von denen namentlich die letztere Kino liefert. J. H. Maiden [1]) beschreibt vier Arten *Angophora-*

1) Am. Journ. of Pharm. 1893, 29.

Kino: 1. Kino von Colombo (Lyttelton) New Süd Wales (Höhe der Bäume 30—50 Fuss, Durchmesser 2—4 Fuss) ist von röthlich brauner Farbe, bröckelig und giebt ein rothbraunes Pulver. Der wässerige Auszug ist orangebraun gefärbt und lässt sich leicht dekantiren. Die letzten löslichen Antheile des rothgefärbten Rückstandes lassen sich schwer extrahiren. Sämmtliche Angophora-Kinos geben bei der Behandlung mit Alkohol trübe Flüssigkeiten und ein Filtrat von orangebrauner Farbe. 2. Kino von Bangley-Cruk von Bäumen mit 1—2 Fuss Durchmesser, von dem vorigen kaum unterschieden. Der wässerige Auszug ist hell orangefarben. 3. Eine zweite Probe derselben Herkunft, aber von 60—80 Fuss hohen Bäumen mit 1—3 Fuss Durchmesser besteht aus kleinen Stücken von granatrother Farbe und ist sehr leicht schon zwischen den Fingern zu einem orangefarbenen Pulver zu zerreiben. 4. Kino von Eastwood in der Nähe von Sydney ist der Probe Nr. 2 sehr ähnlich. Es ist nur etwas dunkler gefärbt, lederfarben, opak und lässt sich ebenfalls leicht zerreiben. Von der Angophora lanceolata Car. „red gum“, „orange gum“ „rusty gum“, einem platten Strauche, welcher fälschlich für Eucalyptus maculata gehalten worden ist, beschreibt der Verfasser zwei Kinoarten: 1. Kino von Botang von einem 50 Fuss hohen Baume, welcher einen Durchmesser von 1—2 Fuss erreicht. Die frisch gesammelte Droge besitzt einen Geruch nach saurem Wein, ähnlich dem Kino, welches von Eucalyptus maculata gesammelt wird. Beim Digeriren mit Wasser wird eine trübe Flüssigkeit erhalten, welcher beim Behandeln mit Aether das Catechin von dem charakteristischen Geruch des Kinos entzogen werden kann. Der in Aether unlösliche Theil ist geruchlos. Das wohlriechende Princip, eine dem Cinnamen oder Styrol verwandte Substanz, ist in so geringer Menge vorhanden, dass sie schon bei einstündigem Stehen des ätherischen Auszuges an der Luft vollständig verschwindet. Die vorliegende Probe war ausserordentlich bröckelig, von glänzendem Bruch und von rother Farbe mit einem Stich ins Braune. Kaltes Wasser löste es leicht zu einer braunen Flüssigkeit, mit Alkohol wurde eine blass-orangebraune Lösung unter Hinterlassung eines schlammigen Rückstandes erhalten. 2. Kino von der Blue Mountains von 80—150 Fuss hohen Bäumen mit 1—2 Fuss Durchmesser. Diese Probe verhält sich fast genau so wie die vorige; nur ist das Pulver von dunkellederbrauner Farbe und der wässerige Auszug ist weniger trübe und etwas heller gefärbt.

Eugenia caryophyllata. Ueber die Nelkenindustrie auf Zanzibar liegt ein Bericht von G. Porter[1]) vor.

Punica Granatum. Der *Gehalt an Alkaloïden in der Granatrinde des Handels* ist erheblichen Schwankungen unterworfen und

1) Kew Bullet. durch Bullet. of Pharm. 1893, 115; s. auch Repertor. der Pharm. 1893, 79.

beträgt nach Mittheilungen der Firma Gehe & Co.[1]) im Durchschnitt vieler vorgenommener Untersuchungen nicht mehr als 0,3 %. Deshalb ist die Forderung der niederländischen Pharmakopöe, die 1 % salzsaures Gesammtalkaloïd verlangt, als eine zu hohe zu bezeichnen, wennschon sie zum Theil ihre Erklärung in der Prüfungsmethode findet, da man nach ihr das Alkaloïdgemenge nicht rein, sondern natronhaltig auf die Waage bringt. Die vor längerer Zeit von Aweng empfohlene Methode (Extraction mit Kalkhydrat, Ausschütteln mit Petroläther und titrimetrische Bestimmung der Alkaloïde) erwies sich auch nicht als brauchbar, weil Petroläther nur das Pseudopelletierin aufnimmt, das Pelletierin und Isopelletierin dagegen nur in Spuren löst. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man eine kleine Menge Pelletierin, wie es im Handel erhältlich ist, also ein Gemisch von Pelletierin und Isopelletierin, in Petroläther zu lösen versucht. Dagegen giebt eine, nach dem von Schweissinger und Sarnow für Alkaloïdbestimmungen empfohlenen Verfahren wiederholt angewendete Methode gute Resultate. Gehe & Co.[2]) führen dieselben in folgender Weise aus: 20 g grobes Granatrindenpulver schüttele man wiederholt kräftig mit 40 g Chloroform, 60 g Aether und 20 g Ammoniakflüssigkeit, filtrire nach Verlauf eines halben Tages von der obenstehenden klaren Flüssigkeit 50 g ab, dampfe sie auf $^1/_5$ ihres Volumens ein, füge 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure hinzu und schüttele oft um. Hierauf verdunste man den Rest des Chloroform-Aetherauszuges und filtrire die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit durch ein Filter von 10 cm Durchmesser, das man zweimal mit je 3 cc Wasser, die man vorher zum Ausspülen des Kölbchens benutzt hat, nachwäscht. Nach Zusatz einiger Tropfen Cochenilletinctur titrire man den Ueberschuss der Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlösung zurück. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure mit 0,1475 multiplicirt, ergeben den Procentgehalt der Rinde.

Ueber die *Alkaloïde der Granatwurzelrinde* s. Alkaloïde.

Spermolepis gummifera bildet beträchtliche Wälder in Neu-Kaledonien und wird hauptsächlich seines vorzüglichen Brennholzes wegen geschätzt. An der Oberfläche des Stammes und der Zweige findet man bei älteren Bäumen Ausschwitzungen eines harzartigen Körpers, der ausserdem in Folge von Verwundungen leicht heraustritt, sich in dünnen Schichten ausbreitet und schnell zu einer braunen, fast durchsichtigen Masse erhärtet. Im frischen Zustande ist der Saft geruchlos, nimmt aber mit der Zeit einen unangenehmen Geruch an. Beim Kauen zerfällt die ziemlich harte Masse in ein den Zähnen anhaftendes graues Pulver. — Die Bildungsstätten dieser Substanz sind die Partien des Holzes zwischen dem jungen Holz und dem Kernholz. Hier finden sich Höhlungen in concentrischen Ringen angeordnet, in denen sich das harzartige Product abgelagert hat. Die Einschnitte zur Gewinnung des Ex-

---

1) Bericht von Gehe & Co. April 1893. 2) Bericht Sept. 1893.

sudates müssen daher bis zu dieser Zone gemacht werden, um eine reichliche Ausbeute zu erhalten. — Bezüglich seiner Löslichkeit verhält sich das Exsudat folgendermaassen:

Aether löst 13,63, Alkohol-Aether (1 = 1) 19,48, Alkohol 66,42, Wasser 0,47 %.

Nach der von E. Heckel und F. Schlagdenhauffen[1]) angestellten chemischen Untersuchung besteht das Exsudat aus:

Gallusgerbsäure 79,73, Resinotannol 19,50, Gummi, Farbstoff, eiweissartige Stoffe u. Salze 0,47, krystallinische Substanzen 6,30 %.

Hiernach kann die Bezeichnung Spermolepis gummifera nicht länger aufrecht erhalten werden und muss in S. tannifera umgeändert werden. Das Exsudat bildet in Folge seines hohen Gehaltes an Gallusgerbsäure ein vorzügliches Gerbmaterial. — Die Analyse des Holzes ergab folgende Resultate:

Petrolätherextract: Wachs und Fett	0,35
Aetherextract: krystallinisch	0,28
„ : Tannin und Phlobaphene	1,95
Alkoholextract: krystallinisch, Tannin u. Phlobaphene	18,50
Wässeriges Extract: Farbstoff, Gummi und Gerbsäure	1,44
Aschengehalt:	1,42

Die Analyse der Rinde ergab folgende Resultate:

Petrolätherextract: Wachs und Fett	0,82
Aetherextract: Tannin und gelb gefärbte Masse	0,56
Alkoholextrat: Tannin und Phlobaphen	1,39
Wässeriges Extract: Farbstoff und Tannin	0,204
Asche:	4,32

Der Farbstoff des Holzes und der Rinde ist roth, derjenige des Exsudates graubraun. Alle drei enthalten Tannin, das Exsudat ausser Gallusgerbsäure noch Resinotannol, welches weder im Holz noch in der Rinde enthalten ist. Das Holz und Exsudat enthalten einen krystallinischen Körper, welcher dem Catechin sehr ähnlich ist und noch weiter untersucht werden soll.

Oleaceae.

Chionanthus virginica. Ueber die *Bestandtheile* dieser Pflanze hat W. v. Schulz[2]) Untersuchungen angestellt. Die Stamm- und Wurzelrinde der in den Vereinigten Staaten einheimischen Pflanze ist häufig als Arzneimittel gebraucht worden, und zwar bei Leberleiden. Henning fand, dass sie das beste Mittel gegen Gelbsucht sei, er verwendete das Fluidextract. Als wirksames Princip wurde ein Saponin betrachtet. Baumert hat nun aus der von Gehe & Co. bezogenen Rinde ein Glykosid dargestellt, welches durch Vermittelung Kobert's von W. v. Schulz untersucht wurde. Nach Baumert wurde die Chionanthus-Rinde mit Petroläther am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht und die vereinigten Auszüge abdestillirt. Der Rückstand schied beim Erkalten eine weisse, theils amorphe, theils krystallinische, Krusten bildende Substanz ab. Die davon abdestillirte gelbe Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten

---

1) Repertoire de Pharm. 1893, 241. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893 No. 37 u. 38.

noch mehr von dieser Substanz und erstarrte schliesslich zu einer blätterigen, mit Fett vermischten Krystallmasse. Diese löste sich in Benzol, bei Behandlung mit Weingeist blieb eine weisse, theils flockige, theils pulverige Substanz ungelöst, die in heissem absolutem Alkohol löslich war und sich beim langsamen Erkalten in feinen Nadeln ausschied. W. v. Schulz hat nun die Substanz mehrere Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das Chionanthin bildete so voluminöse atlasglänzende, schneeweisse Filter, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich waren, und aus letzterer Lösung beim Erkalten in dünnen Blättchen ausgeschieden wurden. In kaltem Alkohol ist es schwer, in kochendem leicht löslich. Die wässerigen Lösungen reagiren neutral. Bei 110° wird das Chionanthin wasserfrei, bei höherer Temperatur wird es rothviolett und schmilzt zu einer durchsichtigen glasartigen Masse zusammen. Die Elementaranalyse ergab annähernd die Formel $C_{22}H_{28}O_{10}$. Durch verdünnte Säuren wird das Chionanthin in Dextrose und einen rothbraunen, unter 110° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol leicht löslichen harzigen Körper gespalten. Dabei tritt ein starker an Perubalsam erinnernder Geruch zu Tage. Auf die Blutkörperchen wirkt Chionanthin nicht lösend ein. Der Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ gehört das Chionanthin also nicht an. Auch in seinen Eigenschaften weicht es von den Saponinsubstanzen ab. Ueber seine Wirkung lässt sich gar nichts aussagen. Um jedoch auf die Wirksamkeit der in der Chionanthusrinde enthaltenen Substanzen, sowie auf die etwaige Anwesenheit eines Saponinkörpers zu prüfen, kochte v. Schulz 75 g der Wurzelrinde dreimal mit Wasser aus und versetzte die vereinigten eingedampften Auszüge mit Bleiacetat. Der sich spärlich bildende Niederschlag wurde abfiltrirt und mit bleiacethaltigem Wasser zuerst, dann aber mit Weingeist ausgewaschen. Der in Wasser suspendirte Niederschlag wurde jetzt mit H_2S versetzt, und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der verriebene Rückstand bildete ein gelbliches Pulver, welches sich in Wasser in der Wärme löste, beim Erkalten der Lösung jedoch wieder zur Ausscheidung kam. Es ist fast unlöslich in Aether und Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Die Lösungen schmeckten bitter und brennend. Eine wässerige Lösung des Rückstandes gab, mit gesättigtem Barytwasser versetzt, reichliche Fällung, wobei die Lösung eine tief dunkelrothe Färbung annahm; nach Zusatz von Wasser löste sich die Fällung zum Theil. Bleiacetat lässt die Lösung klar, erst auf Zusatz von Bleiessig entsteht reichliche Fällung. Mayer's Alkaloïdreagens, sowie Jodjodkalium geben Fällungen. Conc. H_2SO_4 giebt mit dem Verdampfungsrückstand braune Färbung. Auf die Blutkörperchen wirkt die Substanz nicht lösend ein, die wässerigen Lösungen geben beim Schütteln keinen Schaum. Aus diesen beiden Reactionen schliesst v. Schulz, dass in der Chionanthusrinde überhaupt kein Saponin vorhanden ist. Die Thier-

versuche ergaben im Uebrigen, dass die in der Chionanthusrinde enthaltenen Substanzen indifferenter Natur sind.

Fraxinus Ornus. J. S. Ward[1]) hat eine in der Nähe von Palermo belegene Pflanzung der Mannaesche bei dem Dorfe Villa Grazia besucht und die Verhältnisse der *Mannaproduction auf Sicilien* zu erforschen gesucht. Diese sind übrigens den aus Calabrien durch Hanbury genauer bekannt gewordenen ausserordentlich ähnlich. Die Manna fliesst aus Schnitten, die an den zehnjährigen Bäumen quer durch die Rinde in der Ausdehnung von etwa 1/3 der Peripherie täglich (während der Saison, die im September endigt, etwa 45) gemacht werden. Die am Baume erhärtende Masse bildet die „Manna Cannolo", die bei feuchtem Wetter herabfliessende die „Manna rottame". Im folgenden Jahre werden frische Incisionen neben denen des Vorjahres, ebenfalls 1/3 des Umfanges gemacht, und im 3. Jahre wird der Process an dem noch uneingeschnitten gebliebenen Reste der Rinde wiederholt, dann der Stamm nahe der Wurzel gefällt. Jede Wurzel treibt mehrere, meist 4 Stämme, von denen jeder etwa 1/2 kg Manna liefert.

Liriosma ovata. Muira Puama ist eine aus Brasilien stammende Droge, welche dortselbst als Aphrodisiacum in hohem Ansehen steht und als solches nach Versuchen von Goll sich in der That bewähren soll. Zur Verwendung kommt ein alkoholischer oder wässriger Auszug der Droge. Nach Goll ist Muira Puama ein mildes Tonicum, das auf Gehirn und Rückenmark anregend wirkt, ohne zu schaden. Im Laufe von 3 Jahren hat derselbe 9 Fälle von Impotenz rein nervöser Natur mit dem Fluidextract der Droge behandelt und war mit dem Erfolge recht zufrieden, während er von Damiana (Turnera aphrodisiaca) keinen einzigen Erfolg hat constatiren können. H. Kleesattel[1]) berichtet eingehend über Muira Puama. Die Droge besteht aus dikotylen Stämmchen und Wurzeln. Die wenigen sympedialen Verzweigungen des Stammes und sämmtliche Wurzelverzweigungen sind durchweg abgebrochen, die Bruchstellen sind faserig. Die Stämmchen sind 20 bis 50 cc lang und 5 bis 15 mm stark. Die Länge der Wurzeln schwankt zwischen 5 und 15 cc. Eine auffallende Eigenthümlichkeit sind die an Wurzel- und Stammstücken häufig auftretenden knotigen Anschwellungen und die häufige Verkümmerung von Seitenorganen in Gestalt knotiger oder unbestimmt geformter Auswüchse. Durchschneidet man solche Stellen, so findet man im Innern des Holzkörpers als muthmaasslichen Ausgangspunct der anormalen Bildungen röthlichbraune bis dunkelbraune Gewebepartien von unbestimmt begrenzter Ausdehnung, die durch geeignetes Spalten des Holzes leicht blosgelegt werden können, da der Zellverband an diesen Stellen ein sehr lockerer ist. Die Farbe des Holzkörpers ist bei einigen hellgelb, bei anderen schwach röthlichbraun, bis ausgesprochen roth-

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, 381; durch Pharm. Ztg. 1894, 45.
2) Ber. . Pharm. Ges. 1893, 67.

braun, auch graubraun; oft wechselt auch an demselben Stücke die Holzfarbe in obigen Nuancen. Die Farbe des Wurzelholzes ist durchweg dunkler. Die Farbe der Rinde ist bei Stamm und Wurzel dieselbe, nämlich schmutzig lehmfarben bis graubraun. Wo die Epidermis noch vorhanden ist, besitzt die Rinde matten Glanz. Namentlich die Wurzelrinde, theilweise aber auch die Stammrinde zeigt schwarze, von Pilzmycelien herrührende Flecke in der Grösse eines Schriftpunctes auf. Anatomisch zeigt die Stammrinde keine besonders charakteristischen Merkmale. Die Korkschicht besteht meist aus fünf Zelllagen, das primäre Rindenparenchym aus ca. sieben Zelllagen mit grünlichen bis braunen Inhaltsstoffen und vereinzelten Steinzellen. Die mechanischen Elemente sind zu einem gemischten Ringe fast lückenlos angeordnet. Bastfasern sind im Sklerenchymring nur spärlich vertreten, und sind meist von Oxalatkrystallschläuchen bekleidet. Rindenstrahlen sind besonders auf dem Querschnitt deutlich zu erkennen. Im Verhältniss zur Ausbildung der anderen Gewebeschichten der Rinde besitzt der Weichbast etwa dieselbe Mächtigkeit, wie Sklerenchymring, Mittelrinde und Aussenrinde zusammen. Besser trägt zur Charakterisirung die Anatomie des Holzes bei. Die Gefässe lassen radiale Anordnung unschwer erkennen. Die primären sind ca. 0,03 mm, die secundären 0,06 bis 0,08 mm weit. Die Gefässwand zeigt bei angrenzendem Markstrahlenparenchym sowohl einfache grosse, spangenförmige oder leiterförmige Tüpfelung mit oder ohne schwache Behöfung als auch deutlich ausgeprägte Hoftüpfelung. Die Strichtüpfel der letzteren sind sämmtlich horizontal angeordnet. Holzparenchymzellen bilden die Hauptmasse des Holzkörpers. Tracheïden sind gleichfalls, aber in nur geringer Menge vorhanden. Das Holzparenchym bildet Querbänder und stellt dadurch Ueberbrückungen zwischen den Markstrahlen dar. Auffallend oft treten einzelne, den Markstrahlen anliegende und auf dem Querschnitt meist mit spitzem Winkel in das Holzprosenchym vorspringende Parenchymzellen auf. Diese und die Querbänder charakterisiren das Bild des Holzquerschnittes. Die Markstrahlen treten deutlich hervor. Auf ca. 5 mm der Peripherie des Holzquerschnittes eines ca. 4 mm dicken Achsenstückes kommen 50 bis 60 Markstrahlzüge. Meist sind dieselben aus 20 bis 30 Zellreihen zusammengesetzt. Im Marke sind braune, homogene gerbstoffhaltigen Inhalt führende Zellzüge zu unterscheiden. An der Anatomie der Wurzel ist ausser den natürlichen Unterschieden nur wenig Abweichendes zu beobachten. Auf eine 4—5 Zelllagen starke Korkschicht folgt eine an allen Theilen gleich stark entwickelte Schicht kollenchymatisch verdickten Gewebes. Die mechanischen Elemente der Rinde liegen in der Mittelrinde einzeln oder in kleinere Gruppen zerstreut. Die Siebröhren sind allgemein etwas stärker verschleimt als in den oberirdischen Theilen. Die Holzstructur ist im Wesentlichen übereinstimmend mit der des Stammholzes. Die Markstrahlzüge treten in geringerer Zahl auf. Die bereits oben erwähnten knolligen Anschwellungen in

Stamm und Wurzel erweisen sich bei mikroskopischer Betrachtung als von Pilzmycelien herrührend, welche durch Reizung ein anormales Wachsthum veranlassen. Die Pilzwucherung scheint auf Inhaltsstoffe der befallenen Zellen eine oxydirende Wirkung, welche sich in Braunfärbung äussert, auszuüben. Die Pilzhyphen sind nur 0,3 μ stark und erst bei 350facher Vergrösserung deutlich zu erkennen. Die Zellen, welche unmittelbar an die von intensiver Pilzwucherung durchsetzte Gewebezone angrenzen, sind rein paremchymatischer Natur; allmählich geht in weiterem Umkreise das Gewebe wieder in die normale Orientirung seiner Elemente über. Die bei der makroskopischen Beschreibung erwähnten schwarzen Puncte auf der Aussenseite der Droge sind Pilzmycelcomplexe von mehr oder weniger kugeliger Form. Die Hyphen sind bedeutend grösser als diejenigen des im Innern wuchernden Pilzes und sind gegliedert. Die Inhaltsstoffe der Droge sind Gerbstoffe, Stärke, oxalsaurer Kalk; Alkaloïde haben nicht gefunden werden können, doch dürften Bitterstoffe anwesend sein. Eine genaue Analyse hat noch nicht vorgenommen werden können. —

Um den Ursprung der Droge zu bestimmen, fehlt authentisches Herbarmaterial leider bis heute. Es galt deshalb zu entscheiden, ob die Pflanze Liriosma ovata, welche Miers unter dem Namen Mara puama beschreibt, die Stammpflanze der Droge sei, und deshalb unterzog K. zwei aus dem Herbar. reg. monacens stammende Liriosmaarten, nämlich die erstgenannte L. ovata Miers und L. Pohliana Engler, einer anatomischen Vergleichung mit der Droge. Wesentliche Verschiedenheiten wurden dabei nur in Bezug auf die Rinde gefunden, da die L.-Arten ein auffallend stark sklerotisirtes Periderm zeigten. Die einzelnen Zelllagen erscheinen durch starke Zellmembranverdickung zu einem derben Schutzmantel verschmolzen, der nach innen eckig ausgebuchtet ist. Die Orientirung der Hartbastelemente in der Rinde differirt ebenfalls, weist jedoch auch übereinstimmende Momente auf. Die Holzstructur der Liriosmaarten zeigt mit M. P. vielfache Uebereinstimmung. Die Structur der Gefässwandungen, ihre Tüpfelbeziehungen zu Markstrahl- und Holzparenchym, Anordnung und Querdurchmesser der Gefässe stimmen bei allen drei Objecten überein, ebenso die Anordnung des Holzparenchyms, die Breite und der Bau der Markstrahlcomplexe und endlich die braunen, homogenen Inhalt führenden Zellzüge im Marke.

In Anbetracht dieser Uebereinstimmung in der Holzstructur kommt K. zu dem Schlusse, dass vom anatomisch-systematischen Standpuncte die Identität von Liriosma ovata Miers und Muira puama nicht auszuschliessen sei. Die Annahme erhält eine weitere Stütze, wenn man die beschriebenen Holzelemente unter die von Kohl in „Vergleichende Untersuchungen über den Bau des Holzes der Oleaceen“ aufgestellten Oleaceengruppen einzuordnen sucht: sie fallen dabei sämmtlich in Gruppe II. Die wenigen in der Structur der Aussenrinde gefundenen Abweichungen dürften viel-

leicht auf Verschiedenheit der Standorte oder sonstige physiologische Verhältnisse zurückzuführen sein.

Aus dem *Fluidextract von Muira Puama* wurde im Laboratorium von Parke Davis & Co. nach dem für die Ausmittelung der Alkaloïde bekannten Verfahren 0,018 % eines gelben amorphen Harzes erhalten, welches deutliche alkalische Reaction gab, einen sehr bitteren Geschmack besass und sich in angesäuertem Wasser leicht löste. Diese Lösung gab mit Alkaloïdreagentien Fällungen und mit Goldchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches demjenigen des Pilocarpins ähnlich war. Mit Natronkalk wurde Pyridin entwickelt. Weitere Versuche mit diesem Körper werden in Aussicht gestellt [1].

Rebourgeon [2]) hat selbst mitgebrachte Exemplare der Droge, die er übrigens „Moyrapuama“ nennt, nach Dragendorff's Methode analysirt und dabei gefunden: ein ätherisches Oel, einen krystallisirbaren Körper, welcher Fehling'sche Lösung reducirt, ferner Gerbstoffe und andere organische Substanzen, wie Phlobaphene und Pektinstoffe. Die physiologischen Versuche haben eine nur geringe Giftigkeit ergeben. Es geht daraus hervor, dass das Mittel zur Bekämpfung von Nervenschwäche angezeigt sein würde, namentlich bei digestiver Asthenie, bei schwierigen Menstruationen und bei Impotenz.

Olea europaea. Ueber die *Production von Olivenöl in Sicilien* lieferte das Journal of the Society of Arts einen ausführlichen Artikel [3]).

Orchidaceae.

Eingehende anatomische Untersuchungen, welche Eugène Mesnard [4]) über *den Sitz der ätherischen Oele in den Blumen* angestellt hat, haben zu dem Resultat geführt, dass die Blumen der Orchideen unter allen wohlriechenden Blumen eine Ausnahme machen. Das ätherische Oel ist in bestimmten Epidermiszellen auf der Innenseite der Blumen- oder Kelchblätter localisirt. Bei denjenigen Blumen aber, deren Zellen eine grosse Menge fetten Oeles oder Zellsaft enthalten, findet man das ätherische Oel an der Aussenseite der Blumenblätter.

Vanilla planifolia. Ueber die *Vanillecultur in Mexiko* brachte die Revista Financiera Mexicana [5]) Mittheilungen, durch welche manche bisher weniger bekannte Verhältnisse aufgeklärt werden. Die Heimath der Vanillepflanze ist der Staat Veracruz, wo sie vorzugsweise in den Kantons Misentla und Papantla cultivirt wird; die geringe Menge, welche in Oachaca producirt wird, wird von wilden Pflanzen in den Wäldern gesammelt. Man unterscheidet in Mexiko 6 Varietäten von Vanillepflanzen: Mansa,

1) Bulletin of Pharm. 1892, Vol. VI, No. 11. 2) durch Pharm. Ztg. 1893, 699. 3) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1213, 246.
4) Compt. rend. 1893, 526. 5) durch Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1214, 266.

Cimarrona, Mestiza, Pompona, Puerco und Mono. Von diesen wird die Mansa allein cultivirt. Die Cimarrona oder wilde Vanille hat spitzere Blätter und kürzere, dünnere, mehr runde Schoten, auch einen dünneren Stiel. Mestiza steht zwischen Mansa und Cimarrona in der Mitte; sie giebt bei guter Zubereitung ein der Mansa gleichwerthiges Product. Pompona oder Liguexante (Bananenvanille), wie sie die davon mitunter Gebrauch machenden Totonaco-Indianer nennen, hat grössere und rundere Blätter und einen $1^1/_2$ mal so dicken Stamm wie Mansa und liefert die bekannten Vanillons. Puerco und Mono sind wildwachsende, der Cimarrona ähnliche Arten, deren Früchte nicht in den Handel kommen. — Im Handel werden vier Klassen unterschieden: 1. Die Schoten von $6^1/_2$ Zoll und darüber von gutem Aussehen, höchstens bis zu $^1/_3$ gespalten. Diese Klasse zerfällt in die Unterabtheilungen: Terciada (die kürzesten Schoten), primera chica, primera grande, marca menor und marca mayor (die grössten Schoten). 2. In die zweite Klasse gehören Schoten von der Qualität der Terciada, welche nur eine geringere Länge besitzen. Zwei Schoten gleich einer Schote der ersten Klasse. 3. Zacate oder Schoten aller Grössen, welche in zu reifem Stadium gesammelt oder zu stark getrocknet worden sind: Pescozuda, Vana, Cueruda, Aposcoyonada, sowie die Schoten der Cimarrona. Drei Schoten gleich einer Schote der ersten Klasse. 4. Rezacate besteht aus sehr kurzen, oder vollständig aufgesprungenen, stark beschädigten, sehr unreifen, zu stark getrockneten Schoten. 6 Schoten gleich einer Schote der ersten Klasse. Gegenwärtig wird hauptsächlich unterschieden: die beste Klasse, die Cimarrona und Rezacate.

Neuerdings soll von der Insel Réunion *Vanille in mit Alkohol gefüllten Dosen in den Handel gebracht werden.* Wenn man die grünen Vanilleschoten gleich mit Alkohol übergiesst, soll die Bildung von Vanillin und die Entwickelung des Geruchs hintan gehalten werden, weil die Muttersubstanz des Vanillins in Alkohol unlöslich sei. Deshalb soll auch während des Transports und auf dem Lager kein Vanillin verloren gehen, so dass die nachträglich zur Entwicklung kommende Menge Vanillin grösser ist, als bei den im Mutterlande getrockneten Vanilleschoten [1].

Sch. [2]) macht auf die von Karl Fr. Töllner in Bremen in den Handel gebrachte *kalt getrocknete Vanille* aufmerksam, welche durch Lagern nicht leidet und ihren vollen Würzwerth beliebig lange Zeit conservirt. Diese Vanille ist in dem bekannten Töllnerschen Kalttrockenapparat soweit ausgetrocknet, dass eine Schimmelvegetation sich nicht mehr darauf entwickeln kann. Das volle Aroma bleibt bei diesem Trockenverfahren erhalten, da das Vanillin sich nur bei höherer Temperatur in grösserer Menge verflüchtigt. Nach dem Trocknen wird die Vanille sofort in passende längliche Verkaufsgläser gefüllt. Gut verschlossen hält sich das Gewürz jetzt Jahre lang unverändert.

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 183. 2) Pharm. Ztg. 1893, 746.

Orobanchaceae.

Von *Epiphegus Virginiana* Nutt, einer in Amerika verbreiteten Orobanchee, die auf den Wurzeln von Fagus ferruginea schmarotzt und den Namen Beech drop führt, liegt eine Analyse von A. C. Koeppen vor, wonach diese Pflanze eine eigenthümliche organische Säure, ein Glykosid und ein Alkaloid zu enthalten scheint. Die frische Droge enthält:

Fett 0,48, Harz 0,31, Alkohol-Extract (organ. Säure, Alkaloïd u. Glykosid) 9,32, Schleim u. Zucker 1,90, Alkali-Extract 0,25, Salzsäure-Extract 0,14, Lignin 0,28, Asche 16,91, Feuchtigkeit 7,08, Cellulose etc. 63,33 %.

In der längere Zeit aufbewahrten getrockneten Pflanze scheint eine Zersetzung des Glykosides und Alkaloïdes stattzufinden. Nach Koeppen betrachtet man Ephegus Virginiana als Adstringens, obschon weder Gerbsäure noch Gallussäure darin enthalten sind, auch als Depurativum. Dass die dicke, knollige Wurzel früher als Krebsmittel in Ansehen stand und gradezu Radix Cancri genannt wurde, auch den Hauptbestandtheil des Martins'schen Cancer powder bildete, wird von Koeppen nicht erwähnt.

Palmae.

Araucaria brasiliana. Ausführlich bespricht Th. Peckolt [2]) die in den südlichen Provinzen Brasiliens, besonders Paranà und Rio Grande do Sul einheimische, bei Rio Janeiro kultivirte Araucaria brasiliana Lamb., den Pinheiro der Brasilianer. Nach Peckolt ist das sog. Araucarienharz, das angeblich wie Terpentin benutzt werde, mit diesem in keiner Weise zu parallelisiren. Es fliesst als wasserhelle, balsamische Flüssigkeit, die in kurzer Zeit erhärtet, bei Verwundung der älteren Stämme aus und bildet unregelmässige, tropfenförmige Stücke von Erbsen- bis Wallnussgrösse oder 10—16 cm lange, gänsekiel- bis fingerdicke, aussen mattweisse, auf dem Bruche glatte, wachsartige, runde Stücke, die schwach terpentinartig riechen. Sie bestehen vorwaltend aus Gummi und enthalten nur 16 % Harz, das aus Weichharz und zwei Harzsäuren (Curyharzsäure, Pinonharzsäure) besteht. Nicht zu verwechseln ist diese „Resina de pinheiro" mit dem „Gomma de pinhao", d. i. der bräunlichen, klebrigen, extractartigen, geruchlosen Masse, welche die von den Samen befreite Spindel des Fruchtzapfens einhüllt und mit gleichen Theilen Zucker ein beliebtes Hustenmittel darstellt.

Sagus amicarum. Als Stammpflanzen der *Tahitinuss,* welche ein Ersatzmittel des vegetabilischen Elfenbeins bildet, werden jetzt Sagus amicarum und Coelococcus Carolinensis (wahrscheinlich ein und dieselbe Palme) angenommen. Zur Feststellung der Unterschiede zwischen der Tahitinuss und derjenigen von Phytelephas-Arten wurden die anatomischen Verhältnisse der Samen von

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 276. 2) Pharm. Rundsch. New-York 1893, 133.

T. F. Hanausek[1]) einer erneuten Untersuchung unterworfen. Hierbei hat sich ergeben, dass der allgemeine Bau des Keimnährgewebes bei beiden Samen der gleiche ist. Prismatische Zellen mit enorm verdickten Cellulosewänden und deutlichen, am freien Ende kolbig erweiterten Porenkanälen sind die Elemente des ganzen Gewebes. Als Unterschiede lassen sich folgende aufstellen: Während die Phytelephaszellen breiter und kürzer sind, erscheinen die Tahitizellen länger und schmäler; dementsprechend sind die Poren der ersteren länger, die der Tahitizellen kürzer und etwas breiter, das Lumen der Phytelephaszellen ist grösser als das der letzteren. So beträgt der Querschnittsdurchmesser der Zellen, von den äussersten Poren-Enden gemessen, bei der Steinnuss 83—102 μ, bei der Tahitinuss 28—48 μ, der Querschnittsdurchmesser dagegen bei der Steinnuss 38—60,8 μ, bei der Tahitinuss 19—32 μ. Es ist ferner in der Steinnuss eine so innige Verschmelzung der Zellmembranen vor sich gegangen, dass weder im Längs- noch im Querschnitt ein Zellcontour zu sehen ist. Dagegen sind die Zellcontouren bei der Tahitinuss im Längsschnitt ohne weitere Präparation an vielen Stellen deutlich wahrnehmbar; im Querschnitt treten sie nach Behandlung mit Kalilauge klar hervor. Hierbei wurde bei der Tahitinuss beobachtet, dass die ganze aus Cellulose bestehende Membran von sehr schmalen parallelen, ein wenig gewundenen und anscheinend leeren Spalten durchsetzt ist, die schief zur Längsachse der Zelle gerichtet sind. Die wichtigste Differenz ist aber das Vorhandensein von Krystallen in der Tahitinuss, während solche in der Steinnuss völlig fehlen. Kocht man die Schnitte zuerst in Alkohol und dann in Wasser, so lösen sich die Krystalle in verdünnter Schwefelsäure und zugleich schiessen Gypsnadeln an.

Pandanaceae.

Carludovica palmata S. und T. gehört wohl mehr Neugranada, Bolivien, Chile und Peru an, obschon der Baum auch in Brasilien, wo man ihn als Iraca bezeichnet, viel gebaut wird. Zu der Bereitung der Panamahüte dienen nicht bloss dessen Blätter, sondern wie Th. Peckolt[2]) besonders betont, die meterlangen Blattstiele, die man eine Zeit lang in Wasser legt, spaltet und mit einem flachen Hammer aus Holz vorsichtig klopft, bis sich die Faser in Streifen theilen lässt. Die Faserbündel werden wiederholt in eine heissgemachte Mischung von 1 Liter Saft der bitteren Orange, 1/2 Liter Citronensaft und 20 Liter Wasser eingetaucht, dann der Sonne ausgesetzt und schliesslich mit Schwefeldämpfen gebleicht.

Papaveraceae.

Papaver somniferum. Aus einem englischen Konsularbericht[3])

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hyg. u. Waarenk. 1893, 197.
2) Amer. Pharm. Rundsch. 1893, 135. 3) Consular-Report 1212 durch Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1199, 1028, No. 1202, 24, No. 1215,

über den *Opiumhandel in China* möge an dieser Stelle mitgetheilt werden, dass der Anbau des chinesischen Opiums schon bedeutend zurückgegangen ist und die Einfuhr von indischem, namentlich Patna-Opium, wieder bedeutende Fortschritte gemacht hat (siehe auch Jahresber. 1892, 140).

Die *Opiumproduction in der Türkei* betrug 1891 181,250 Pfd., wovon 172,550 Pfd. exportirt wurden, und zwar vorwaltend nach England. Im Jahre 1892 sank die Production infolge ungünstiger Witterungsverhältnisse auf 152,250 Pfd., wovon nur 130,000 Pfd. ausgeführt wurden. Im März und April 1893 ging ein grosser Theil der Mohnpflanzen durch Frost zu Grunde, weshalb der Ertrag sich 1893 nur auf 80,000 Pfd. beläuft [1]).

P. L. Simmonds [2]) veröffentlicht eine statistische Studie des *Opiumhandels innerhalb der einzelnen Staaten.*

B. H. Paul und A. J. Cownley [3]) wenden sich gegen die unlängst von E. M. Holmes zum Ausdrucke gebrachte Ansicht, dass Indien in absehbarer Zeit die Türkei in Bezug auf Opiumlieferung wohl ersetzen würde. Die Verfasser können diesen Hoffnungen nicht ganz beistimmen. Vor allen Dingen ist noch die Frage, ob das *indische Opium* überhaupt das türkische an Qualität erreichen kann, und die Angabe Warden's, dass indisches Opium im Heimathlande zu Medicinalzwecken diene, ist keineswegs ein Beweis hierfür. Ein von dem Genannten gesandtes pulverförmiges Muster enthielt 3,2 % Feuchtigkeit und zeigte einen Morphingehalt von 8,55 %. Eine hieraus nach der brit. Pharmak. dargestellte Opiumtinctur hinterliess beim Verdampfen einen Rückstand von 21,3 grains per Fluidunze und ergab für diese Quantität einen Morphingehalt von 2,74 grains, während eine aus türkischem Opium erhaltene Tinctur 19,8 grains Verdampfungsrückstand und 3,4 grains Morphin pro Fluidunze enthielt. Dass die Ausbeuten in beiden Fällen nahezu vollständige waren, ergiebt sich aus einem Vergleiche der theoretischen Zahlen mit den thatsächlich gefundenen.

	Gefunden	Berechnet	
Op. Tinct. aus indischem Opium	2,74	2,80	pro
„ „ „ türkischem „	3,40	3,55	Unze.

Aeusserlich waren beide Tincturen kaum zu unterscheiden.

H. Moissan [4]) hat den *Opiumrauch einer chemischen Untersuchung* unterzogen. Bekanntlich wird das Opium der Raucher (chandôo) aus dem gewöhnlichen Opium durch einen Gährungsprocess, den dieses durchzumachen hat, gewonnen und ist viel ärmer an Morphium als das Ausgangsproduct. Moissan fand nun, dass, wenn gutes Rauch-Opium relativ niedrig erhitzt wird (350°),

---

287 u. No. 1216, 302; ausführliche Auszüge in Repertor. der Pharm. 1893, 92 und Apoth. Ztg. 1894, Rep.

1) durch Pharm. Ztg. 1894, 45. 2) Bullet. of Pharm. 1893, 64. 3) Pharmac. Journal and Transactions 1892, No. 1174, 505. 4) Compt. rend. 1893, 115.

nur wohlriechende Stoffe und (wahrscheinlich durch den Wasserdampf) auch etwas Morphium sich verflüchtigen. Hören die Raucher, wie dies oft geschieht, bereits in dem Zeitpunct zu rauchen auf, in welchem also die Erregung nur durch die kleine Menge des in die Lunge gelangten Morphiums verursacht ist, so können sie eben so gut ein hohes Alter erreichen, wie mässige Tabakraucher. Die Rückstände aber, welche in der Opiumpfeife bleiben und als geringere Sorte (dross) an Raucher verkauft werden, geben erst bei weit höherer Temperatur Destillationsproducte, die giftiger Natur sind und (u. a. Pyrrol) Aceton und Hydropyridinbasen enthalten.

Opium mitigatum [1]). H. Hager [2]) hält die Herstellung eines Opium mitigatum zum Gebrauch für schwächliche Personen und Kinder für wünschenswerth. Ein solches in seiner Wirkung abgemildertes Opium lässt sich durch Behandeln desselben mit Wasser, welches bis zum Kochen erhitzt wird, gewinnen. Diese Thatsache findet eine Erklärung darin, dass das Morphin bei höherer Temperatur in wässeriger Lösung eine Umwandlung erleidet und zum Theil in das milder oder sehr schwach narkotisch wirkende Oxymorphin übergeht. Für die Gewinnung eines Opium mitigatum oder aponarcotisatum empfiehlt Hager in der Weise zu verfahren, dass man 20 Th. Opiumpulver mit 30 Th. Wasser anreibt und im Dampfbade bei 95 bis 100° eintrocknet. Den Rückstand zerreibt man und verwendet ihn zur Herstellung einer Tinctura Opii mitigati. — In einer Fussnote weist die Redaction der Pharm. Ztg. darauf hin, dass auf dem chinesischen Markte ein sogenanntes *„Prepared Opium"* bekannt ist, über dessen Gewinnung der Firma Gehe & Co. aus Hongkong die Mittheilung zuging, dass dasselbe aus rohem, von Bombay und Calcutta importirtem Opium hergestellt werde, indem man dasselbe einem Kochprocess unterwirft. — Die Pharmakopöen müssten zur Darstellung des Opiumextractes beim Abdampfen und Eintrocknen eine Temperatur von höchstens 50° C. oder ein Abdampfen im Vacuum bei 30 bis 35° C. vorschreiben, um die oben gekennzeichnete Abschwächung des Morphins möglichst einzuschränken.

Bei der *Opiumprüfung nach dem Deutschen Arzneibuch* kommt es, wie W. Kinzel [3]) mittheilt, bisweilen vor, dass man bei gewissen Opiumsorten nicht genügende Mengen Filtrat zur Ausfällung des Morphiums erhält, ein Uebelstand, der noch dadurch vergrössert wird, dass nach dem ersten Ammoniakzusatz die Flüssigkeit rasch filtrirt werden muss. Es sei deshalb bei dieser Filtration gut, nicht allzulange bis auf die letzten ablaufenden Tropfen warten zu müssen. Eine geringe Abänderung der Mengen-

---

1) Das Opium mitigatum oder aponarcotisatum darf nicht mit dem Opium denarcotinatum verwechselt werden, welchem durch Behandeln mit Aether oder Chloroform und Aether das Narcotin entzogen worden ist (Pharm. Centralh. 1893, 399).

2) Pharm. Ztg. 1893, 250. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 34.

verhältnisse beseitigt natürlich diesen kleinen Uebelstand der sonst so vorzüglichen Prüfungsmethode.

Nach Cannepin und van Eijk[1]) sind die Ursachen der Verschiedenheit der Resultate, welche die üblichen *Morphinbestimmungsmethoden im Opium* in der Hand verschiedener Analytiker ergeben, in dem Umstande zu erblicken, dass man der in Präcipitierflüssigkeit, wie Waschwasser, gelösten Morphiummenge nicht genügende Rechnung trägt, auch werde das Opium häufig nicht genügend extrahirt. Verfasser geben in diesen Hinsichten der Methode von Portes und Langlois den Vorzug, da diese die höchsten Ziffern und übereinstimmende Resultate giebt; doch auch diese Methode besitzt einige Mängel: die Menge des angewendeten Chlorammoniums ist zu gross, wodurch das spec. Gewicht der Flüssigkeit erhöht wird und das Morphium schwieriger fällt, auch ein längeres Auswaschen nöthig wird, um alle Spuren Salmiaks zu entfernen. Cannepin und van Eijk modificirten die Methode nun wie folgt: 10 g Opium und 4 g gelöschter Kalk werden mit 100 cc destillirten Wassers, in welchem 0,805 g Morph. muriat. aufgelöst sind, gemischt und unter bisweiligem Schütteln eine halbe Stunde lang macerirt. 50 g des Filtrats werden nun mit 10 cc Aether versetzt, worauf man die Flüssigkeit bis zur Sättigung mit Aether schüttelt. Es werden darauf 0,5 g Chlorammonium hinzugegeben, worauf man zwei Stunden bei Seite setzt, den Aether abgiesst, den Niederschlag auf einem Filter sammelt und ihn mit morphiumgesättigtem Wasser (0,420 per Liter) so lange auswäscht, bis Filter und Krystalle farblos sind. Man trocknet endlich bei 100° und wägt. — De Wijs[1]) veröffentlicht nun Parallelversuche, welche er mit der letzteren Methode, sowie mit der von Dieterich und der der Ph. nederlandica angestellt hat, und kommt zu dem Resultate, dass die von Cannepin und van Eijk modificirte Methode von Portes und Langlois die höchsten Ziffern, die von Dieterich dagegen die grössten Krystalle giebt. — Zur Ergänzung des Obigen sei hier noch die Methode der Pharmacopoea nederlandica wiedergegeben: 1 g Kalkhydrat wird mit 10 g Wasser und 3 g Opiumpulver gemischt und mit so viel Wasser versetzt, bis das Gewicht des Ganzen 32,5 g beträgt, worauf man unter bisweiligem Umschütteln 12 Stunden macerirt. Man filtrirt darauf, schüttelt 20 g des Filtrats mit 10 cc Aether und 5 Tropfen Benzol, löst darin 250 Milligramme Chlorammonium auf und schüttelt öfters sanft um. Nach vierundzwanzigstündigem Absitzen des Aethers wird dieser abgegossen, der Rest wieder mit 5 cc Aether ausgeschüttelt, worauf man die abgeschiedenen Krystalle auf einem befeuchteten Filter sammelt und zuerst mit Wasser bis zur Farblosigkeit, dann mit 5 cc 40 %ig. Alkohols wäscht, bei 100° trocknet und wägt. Die Ausbeute muss mindestens 200 Milligramme betragen.

Die Dieterich'sche Methode ist vom Deutschen Arzneibuch

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm.; durch Apoth. Ztg. 1893, 518.

gewählt worden; ein von Dieterich angegebenes abgekürztes Verfahren findet sich im Jahresber. 1890, 455 mitgetheilt.

Papilionaceae.

In der Zeitschrift Malpighia veröffentlicht P. Baccarini[1]) Studien über die *Structur und Vertheilung der Tanninbehälter in einer grossen Anzahl von Leguminosen.* Diese in Papilionaceen, Caesalpiniaceen und Mimosaceen vorhandenen Behälter sind besonders entwickelt bei den Loteen, Galegeen, Phaseoleen und in einigen Hedysareen; sie fehlen in den Genisteen, Podalirieen und Trifolieen. Das Tannin ist keineswegs auf jene Behältnisse beschränkt, sondern kann sich auch in anderen Theilen des Gewebes finden. Die Receptacula sind theils mit den Gefässbündeln verbunden (parafasciculär), theils nicht (extrafasciculär). Beide Sorten können in derselben Pflanze vereinigt angetroffen werden, kommen aber auch isolirt vor. In Ceratonia siliqua und Cercis siliquastrum findet sich das extrafasciculäre System in der Oberhaut, bei anderen Pflanzen im Hypoderma oder in der Rinde. Das Tannin wird von einer Menge albuminoider Substanz begleitet. Protoplasmafäden verbinden die tanninführenden Zellen unter einander oder mit anderen Systemen von abweichendem histologischen Charakter.

Eine *pharmakognostische Untersuchung der Adstringens-Rinden der Sammlung des Dorpater pharmaceutischen Instituts* hat Ed. Hahn[2]) ausgeführt. Die Adstringensrinden, von verschiedenen Papilionaceen abstammend, sind im Anfange dieses Jahrhunderts aus Brasilien nach Europa eingeführt worden. Im Laufe der Zeit wurden die echten Rinden durch Surrogate verdrängt, und die Droge verschwand aus dem Arzneischatze. Die noch im Dorpater pharmaceutischen Institute vorhandenen lassen sich in 9 Gruppen eintheilen. In die erste Gruppe bringt der Verf. die Rinden von nahe verwandten Pflanzengattungen, als Cortex adstringens brasil. verus (von Styphrodendron Barbatimao), Cortex Barbatimao, Cort. Juremae (von Acacia Jurema) bezeichnet. Sie ist durch das fast gänzliche Fehlen der Mittelrinde ausgezeichnet, so dass die dicke Borke von der Innenrinde nur durch einen nicht geschlossenen Sklerenchymring getrennt ist. Die als Cort. Barbatimao bezeichnete Rinde stellt den Bast der Cort. adstringens brasilian. verus dar. — Die Merkmale der übrigen acht Gruppen bieten weniger Interesse.

Arachis hypogaea. Bei dem Interesse, welches neuerdings die Erdnüsse als Nahrungsmaterial bei uns erweckt haben, ist eine Arbeit von Andouard[3]) über die *Entwicklung von Arachis hypogaea* hervorzuheben. Die Pflanze wächst im ersten Monat sehr langsam, am kräftigsten im vierten, dann bis zum sechsten

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, April 8, 830; durch Pharm. Ztg. 1893, 336. 2) durch Pharm. Post 1893, 2. 3) Compt. rend. T. CXVII, 298; durch Pharm. Ztg. 1893, 781.

Monate wieder weniger. Sie enthält in allen ihren Theilen Zucker, namentlich in der Wurzel, die man als Ersatz für Süssholz vorgeschlagen hat; doch ist Glycyrrhizin nicht in ihr vorhanden, wohl aber eine Saccharose, wovon 12 % vorhanden sind. Von diesem enthält das Pericarp 4, der Samen 6 und der Stamm 8 % im vierten Monat; später nimmt die Zuckermenge beträchtlich, selbst um $^{2}/_{3}$ ab. Stärkemehl findet sich am reichlichsten in den Samen, es ist kreisrund, mit centralem, punctförmigem, oft bis zur Peripherie gehendem Hilum. Im Stamm und in der Wurzel nimmt es bis zum Schlusse der Vegetation zu, während die Proteïnstoffe sich umgekehrt verhalten und bis zur Entwicklung der Blüthe abnehmen, dann aber wieder zunehmen. Die nicht zu den Proteïnen gehörenden stickstoffhaltigen Substanzen nehmen anfangs ab, später zu und erreichen ihr Maximum gegen das Ende der Blüthezeit, dann vermindern sie sich, doch ist immer noch eine grosse Menge (vermuthlich Asparagin) in den reifen Samen vorhanden. Die Fette nehmen bis zur Fructification zu, dann findet plötzlich starke Abnahme in den Vegetationsorganen statt, während in den Samen, die bei guter Entwicklung 52 % enthalten, rapide Steigerung eintritt. Die Pectinstoffe sind zwischen der 6. und 9. Woche in den Vegetationsorganen am reichlichsten vorhanden, nehmen dann ab und zur Zeit der Ernte wieder zu. In der Frucht nehmen sie bis zur Reife ab; im Pericarp sind solche immer noch vorhanden, wenn die Samen keine mehr enthalten. Die mineralischen Bestandtheile sind in jungem Zustande in Wurzel und Stamm verhältnissmässig reichlich, im Stamm nehmen sie bald um $^{1}/_{5}$ ab, dann während der Blüthenperiode wieder zu. Bis zur Reife sind sie in der Wurzel um 35 und im Stamme um 14 % gesunken. In den Blättern halten sie sich ziemlich auf der gleichen Höhe, in der Frucht nehmen sie ab.

Butea frondosa. Das *Gummiharz* dieser in Asien heimischen Papilionacee hat sich als Mittel gegen Dysenterie vorzüglich bewährt. Das Buteagummi oder bengalisches Kino wird zu 1 bis 1,5 g gegeben, nachdem der Darm durch ein Klystier mit Ricinusöl oder Bittersalz gereinigt worden ist [1]).

Ueber die *therapeutische Anwendung der verschiedenen Coronilla-Arten und deren wirksame Bestandtheile* berichten F. Schlagdenhauffen und E. Heckel [2]). Zahlreiche Versuche, die mit verschiedenen Coronilla-Arten (C. scorpioides, C. juncea, C. montana, C. pentaphylla, C. varia) an Kaninchen, Hunden und Meerschweinchen vorgenommen wurden, haben die Giftigkeit ihrer Samen bewiesen, mit Ausnahme derjenigen von C. emerus. Spillmann und Haushalter haben neuerdings folgendes festgestellt.

1. Coronillin kann als ein Herzmittel angesehen werden, welches auf gewisse, durch Mangel an Energie des Herzmuskels verursachte Symptome günstigen Einfluss hat.

---

1) Rundschau 1893, 833. 2) Journ. der Pharmacie von Elsass-Lothr. 1893, 144.

2. Die wohlthätige Wirkung offenbart sich rasch nach dem Einnehmen des Medicaments, verschwindet aber grösstentheils sobald man die Verabreichung desselben unterbricht.
3. Die Wirkung besteht in einer Verstärkung des Pulsschlages, einer Zunahme der Diurese und Abnahme der Oedeme und der Dyspnoe.
4. Coronillin ist unwirksam in denselben Fällen, wie Digitalin, d. h. wenn der Herzmuskel tief entartet ist.

Poulet hat ausserdem bei Anwendung der Tinctur von C. varia festgestellt, dass die Coronilla eine ganz besondere Bedeutung bei der Bekämpfung der schmerzhaften reflectorischen Symptome der Herzkrankheiten, bei den Herzneurosen mit oder ohne organische Leiden, als schmerzstillendes Mittel besitzt, und die asthmatischen Zufälle vermindert. Die Dosis beträgt 20 Tropfen der Tinctur 3, 4, 6, 10mal täglich.

Erythrina Broteroi. Aus der Rinde dieses aus Australien stammenden Baumes hat M. Greshoff[1]) ein Alkaloid *Erythrinin* (nicht zu verwechseln mit dem Farbstoffe Erythrin) dargestellt; dasselbe ist wahrscheinlich identisch mit dem „Erythrin" genannten Alkaloïde, von Erythrina Corallodendron L., einer in Brasilien heimischen Papilionacee. Das erstere Alkaloïd ist durch Plugge einer physiologischen Untersuchung unterzogen worden, und hat sich, als ein Gegenmittel bei Strychninvergiftungen schon längst in Gebrauch, als respirationsvermindernd und bewegungshemmend herausgestellt. Seine Wirksamkeit gleicht ungefähr der des Cytisins, des Alkaloïds von Cytisus Laburnum, es ist aber mit diesem nicht identisch.

Glycyrrhiza glabra im Kaukasus. In der Umgebung der Städte Elizabethpol und Baku wächst die Glycyrrhiza glabra in grossen Mengen wild, sie bedarf keiner Cultur und vermehrt sich reichlich. 1878 entdeckten zwei Griechen den Reichthum des Kaukasus an Süssholzpflanzen und schon 1886 hatten sie grosse Factoreien angelegt, um das Süssholz zu trocknen und zu pressen. Das Exportland war Amerika. Gegenwärtig bestehen bereits 4 grosse Handelshäuser, welche den Export der Wurzel und des Saftes in grossem Maassstabe betreiben. So werden jährlich über 108,339,000 Pfund frischer Wurzel, entsprechend 36,113,000 Pfund getrockneter marktfähiger Waare gesammelt[2]).

Hypaphorus subumbrans. Von diesem auf Java einheimischen Baum, welcher in Kaffeegärten sehr häufig als Schattenbaum benutzt wird, giebt es zwei Varietäten, die eine mit Dornen am Stamme, die man aus Samen erhält, die andere glatt, aus Stecklingen erhalten. Nur die erstere enthält ein von M. Greshoff isolirtes Alkaloïd *Hypaphorin,* welches von P. C. Plugge[3]) näher untersucht wurde. Dasselbe ist in reinem Zustande ein farbloser, krystallinischer Körper. Er ist leicht löslich in Wasser. Das

1) Pharm. Weekblad 1893, Nr. 28. 2) Pharm. Journ. and Trans. 1893, No. 1217, 326. 3) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 1893, 313.

Nitrat krystallisirt in seideglänzenden Nädelchen und ist in Wasser und starkem Weingeist sehr schwer löslich. — Die Lösung der Hypaphorinsalze wird nicht gefällt durch Alkalien, kohlensaure Alkalien, Kaliumchromat und Kaliumrhodanid. — Die mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung wird gefällt durch Jod-Jodkalium, Kalium-Wismuthjodid, Blutlaugensalz, Pikrinsäure, Gerbsäure, Platinchlorid etc. — Aus der gemischten Lösung von Ferrichlorid und Ferricyankalium wird Berlinerblau abgeschieden. — Concentrirte Schwefelsäure mit Ammoniumvanadinat oder mit Kaliumchlorat, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat verursacht eine prächtige violette Farbe, welche der des Strychnins gleicht, sich jedoch noch schneller ändert und bald ganz verschwindet. Die Zusammensetzung und das weitere chemische Verhalten des Hypaphorins wird Greshoff näher untersuchen. Die physiologische Untersuchung des Hypaphorins ergab, dass von einer giftigen Wirkung nur bei Fröschen die Rede sein kann. Die Wirkung besteht da in anfänglicher Unregelmässigkeit und Beschleunigung der Respiration und in einer sehr bedeutenden Steigerung der Erregbarkeit der Reflexganglien im Rückenmark, wodurch, wie bei Strychnin, auf jeden von aussen ausgeübten Reiz ein heftiger Tetanus verursacht wird. Die Krämpfe treten jedoch viel später, erst nach Stunden, ein, gegenüber der Strychninvergiftung; ausserdem ist die dosis toxica bedeutend grösser.

Sophora. Das in verschiedenen Sophora-Arten enthaltene und von M. Greshoff [1]) aus Sophora tomentosa dargestellte Alkaloïd *Sophorin* ist nach P. C. Plugge nicht identisch mit Cytisin.

Vicia sativa. Ueber einige *stickstoffhaltige Bestandtheile von Vicia sativa* berichtet E. Schulze [2]). In den etiolirten Keimen von Vicia sativa hat Verfasser ausser den bereits von Gorup-Besanez isolirten Körpern: Asparagin, Leucin, Glutamin, Tyrosin, noch einige andere nachgewiesen, nämlich: Cholin, Betaïn, Guanidin, Phenylalanin und Amidovaleriansäure. Besonders wichtig ist das Guanidin, welches bisher noch in keiner Pflanze nachgewiesen werden konnte. Wahrscheinlich verdanken Asparagin, Glutamin, Leucin, Amidovaleriansäure, Phenylalanin ihre Entstehung dem Zerfall von Eiweissstoffen. Das Cholin darf als ein Zersetzungsproduct des während der Keimung zerfallenen Lecithins angesprochen werden, insoweit es nicht schon in den ungekeimten Samen vorhanden war, und das Betaïn kommt schon in den ungekeimten Samen vor. — Von den genannten Substanzen praevalirt der Quantität nach das Asparagin; in 4—5 wöchentlichen Keimlingen fällt mehr als die Hälfte des Gesammtstickstoffes auf dieses Amid. Die Amidosäuren finden sich daneben in weit geringerer Menge. Aus dem Niederschlage, welchen Phosphorwolframsäure in einem wässerigen Extract aus Wickenkeimen hervorbrachte, konnte Verfasser Vicin nur in sehr geringer Menge

1) Pharm. Weekblad 1893, No. 28. 2) Zeitschr. f. physiol. Chem. XVII, 193.

isoliren. Da dieser Körper sich in den ungekeimten Wickensamen in ziemlich beträchtlicher Quantität vorfindet, so ist anzunehmen, dass er sich während des Keimungsvorganges zum grössten Theile zersetzt hatte.

Phytolaccaceae.

Phytolacca decandra. Aus der Wurzel der Ph. decandra stellte H. Trimble[1]) zunächst ein concentrirtes alkoholisches Percolat dar. Dasselbe wurde mit Wasser präcipitirt, der Niederschlag durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Chloroform gereinigt. Alsdann wurde der Körper in Kalilauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt und schliesslich in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt. Die getrocknete Substanz war amorph, grauglänzend und etwas schuppig. Beim Schütteln mit Wasser wurde ein starker Schaum hervorgebracht. Der Geschmack war schwach bitter und etwas scharf, das Pulver wirkte stark Niesen erregend. Der Körper war leicht löslich in kaltem und kochendem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Essigsäure gab bei gelindem Erwärmen eine Lösung, welche beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrte. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, entstand eine kirschrothe Farbe, welche alsbald in Violett und Purpur überging. Beim Erhitzen auf 208° zersetzte sich die Substanz, ohne zu schmelzen. Als Formel wurde festgestellt: $C_{54}H_{82}O_{23}$. Sämmtliche Eigenschaften dieses Körpers deuten darauf hin, dass wir es mit einem Saponin zu thun haben.

Eine von H. Harms[2]) ausgeführte *Analyse der Kermesbeere* (Phytolacca decandra) ergab folgende Resultate:

Petroleumätherextract		1,012 %
Aetherextract		0,027 „
Wässeriger Auszug:		
Schleim	2,74 %	
Dextrin	3,52 „	
Glykose	8,09 „	
Saccharose	1,46 „	
Kohlehydrate	1,13 „	
		16,94 %
Alkalischer Auszug:		
Pectin und Albuminoide		1,47 „
Auszug mit verd. Salzsäure:		
Pararabin		1,28 „
Rückstand		76,32 „
Asche		0,95 „
Verlust		2,977 „

Dem angesäuerten alkoholischen Extracte entzieht Aether ein krystallisirendes, in Wasser wenig, in Chloroform gut lösliches Princip, das mit Schwefelsäure und Salpetersäure sich hellgelb, später dunkelgelb färbt und vermuthlich das Phytolaccin von

1) Amer. Journ. Pharm. 1893, 273. 2) ebenda 1.

Claussen darstellt. Die reife Frucht enthielt 71,26 % Feuchtigkeit und gab beim Einäschern eine grüne Asche, in welcher K, Na, Ca, Mg und Mn sowie Phosphate nachweisbar waren. Die Samen enthielten keinen Farbstoff. Zur Reindarstellung des Farbstoffes wendete der Verf. folgende Methode an. Der Saft der reifen Beeren wurde mit einem gleichen Volumen Alkohol behandelt und nach 24 Stunden filtrirt. Das Filtrat wurde im Vacuum abgedampft und hinterliess ein purpurrothes Pulver, welches in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich, in Wasser aber leicht mit einer rothen bis purpurrothen Farbe löslich war. Diese Lösung wurde durch Alkalien gelb gefärbt, durch Säuren wieder geröthet. Beim Behandeln der wässerigen Lösung mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid oder Chlorwasser sowie von oxydirenden oder reducirenden Mitteln entfärbte sich die Lösung. Versuche, den Farbstoff zu fällen, misslangen. Die Anwendung des Farbstoffes, von dem sich leicht eine haltbare Lösung herstellen lässt, als Indicator, ist nicht sehr empfehlenswerth.

Piperaceae.

Piper angustifolium. Als *Substitution von Matico* ist, wie H. C. Greenish[1]) mittheilt, in neuester Zeit eine breitblättrige Sorte im englischen Handel erschienen, die wohl nicht eigentlich als Verfälschung angesehen werden kann, da es sich um ein Piperaceenblatt handelt und der Name Matico in Mittel- und Südamerika mehreren Arten von Piper beigelegt wird. Die Blätter der echten Matico haben eine aus einer Lage tafelförmiger Zellen bestehende Epidermis, unter welcher sich eine einzige Lage farbloser Hypodermis befindet; im Mesophyll sind zwei Reihen Palissadenzellen vorhanden, von denen eine grössere Zahl gelbes Oel enthält. Der Mittelnerv enthält eine Anzahl Gefässbündel, die durch farbloses Parenchym getrennt sind. Bei der breitblättrigen Sorte besteht die Epidermis der Oberfläche aus einer Schicht grosser quadratischer Zellen, die Hypodermis fehlt, und die Oelzellen im Mesophyll sind ausserordentlich zahlreich. Die Epidermiszellen sind ausserdem viel grösser. Von Interesse ist das Vorhandensein zahlreicher dickwandiger, poröser Parenchymzellen, die den Bast der Mittelrippe umgeben, und sehr zahlreicher dünnwandiger, Krystallnadeln von Calciumoxalat einschliessender Zellen in ihrer unmittelbaren Nähe. Im Mesophyll enthält fast jede Zelle Oxalatkrystalle, in echter Matico 2—3, in der breitblättrigen Sorte 5—10.

Piper Cubeba. Die Mehrzahl der Autoren neigt sich zu der Ansicht, dass die *falschen Cubeben* von Daphnidium Cubeba, einer in Cochinchina cultivirten Pflanze, abstammen. Nach einer von van Eden ausgeführten Bestimmung scheint indessen, wie E. M. Holmes[2]) mittheilt, Tetranthera citrata Nees die

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, 383; durch Pharm. Ztg. 1894, 44.
2) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1190, 846.

Früchte zu liefern, welche als falsche Cubeba in den Handel gelangen. Eine mikroskopische Studie soll demnächst von De Wevre veröffentlicht werden. Es ist hervorzuheben, dass das Sclerenchym der Samenschale von Tetranthera citrata Zellen aufweist, deren Lumen fast verschwunden ist, während die Sklerenchymschicht der echten Cubebe aus weiten oblongen Zellen besteht, deren Lumen sehr deutlich ist. Es muss ferner als erwiesen hinzugefügt werden, dass die sogenannte Daphnidium-Cubebe des Handels von Litsea citrata Bl. abstammt und dass die Identität dieser Pflanze mit Laurus Cubeba von Loureiro unbestimmt ist. Es ist ferner von Interesse, dass die Früchte von Litsea citrata identisch sind mit den von Schimmel und Co. auf Citral verarbeiteten Citronella-Früchten. Das Citral besitzt einen Geruch zwischen Citrone und Verbena, welcher auch bei einem aus Daphnidium Cubeba destillirten Oele von Braithwaite festgestellt worden ist. Greshoff fand in den Früchten von Tetranthera citrata Nees ein Alkaloïd, das Laurotetanin und ebenso hat Braithwaite in denjenigen von Daphnidium Cubeba ein Alkaloïd nachgewiesen, welches indessen nicht die Reactionen des Laurotetanins giebt. Eine genaue Feststellung der therapeutischen Eigenschaften dieser beiden Alkaloïde sowie der äth. Oele der beiden Pflanzen steht noch aus.

Anlässlich einer vorgekommenen Verfälschung von Cubeben hat Edw. Brooke[1]) eine genaue Untersuchung der als Verfälschung benutzten Früchte von Piper ribesioides im Vergleich zu den von Piper Cubeba angestellt und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen.

P. Cubeba.	*P. ribesioides.*
Die Droge.	
Die wässerige oder schwefelsaure Lösung giebt keine Eisenreaction.	Die wässerige oder schwefelsaure Lösung giebt nach Verlauf einer Stunde eine starke Eisenreaction.
Das Decoct giebt nur eine schwache Jodreaction.	Das Decoct giebt mit Jod eine beträchtliche Stärkereaction.
Asche.	
8,01 % mit 0,081 % Fe_2O_3.	4,87 % mit 3,58 % Fe_2O_3.
Aeth. Oel.	
Brom in Chloroform gelöst (1 : 20) färbt:	
Gelb	Gelb bis violett.
Schwefelsäure in Chloroform färbt:	
Braunroth bis violett	Gelb bis violett.
Dasselbe Reagens mit einem Ueberschuss von Wasser färbt:	
nach einiger Zeit violett.	gelb bis violett.
Salzsäure färbt:	
schwach violett.	gelb bis violett.
Salpetersäure färbt:	
braun mit violetten Rändern.	gelb bis violett.

Der Auszug mit Petroleum von P. ribesioides betrug 19,85 %, darunter 6,28 % nicht flüchtiger Fette und 13,57 % fetten Oeles.

---

1) Pharm. Journ. and Trans. 1893, No. 1184, 732.

— Der ätherische Auszug betrug 3,08 % und bestand aus zwei Harzen: ein neutrales, in Alkohol lösliches 2,06 % und ein saures, in Alkohol unlösliches 1,48 %. Das alkoholische Extract betrug 1,48 %, das wässerige 7,64 %. Dasselbe war frei von Zucker und Glykosiden.

Th. Waage[1]) hatte Gelegenheit, vier falsche Cubebensorten vorzuzeigen und zu beschreiben und zwar die gewöhnlichen falschen Java-Cubeben von Piper crassipes, Keboe-Cubeben von Cubeba mollissima, eine dritte falsche Sorte von Java sowie Cubeben vom Congo.

Platanaceae.

Platanus orientalis. Ueber *Platanenhonig* berichtet E. Jandrier[2]): In trockenen Sommern schwitzt Platanus orientalis einen süssen Saft aus, welcher bald glänzend trocken wird, bald eine gelbe Paste bildet. Ausser einer kleinen Menge reducirenden Zuckers enthält das Exsudat 80—90 % Mannit, welcher, mit heissem Alkohol ausgezogen, sehr leicht krystallinisch erhalten werden kann.

Polygalaceae.

Myoporum platycarpum. Ueber *Manna von Myoporum;* von F. A. Flückiger[3]). Von den zahlreichen Ausscheidungen der Pflanzenwelt, welche den Namen Manna tragen, enthalten nach bisheriger Ansicht nur die von der Manna-Esche, Fraxinus Ornus, abstammenden Producte Mannit. J. H. Maiden (Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1179, 608) weist aber neuerdings auf eine Droge hin, die der australische Continent liefert, welche ebenfalls reich an Mannit ist und an dem sogenannten Sandelholzbaume, Myoporum platycarpum Robert Brown, getroffen worden war. Ein Theil dieser Manna konnte ferner unter dem nur 20 Fuss hohen, in sandigem Thon wachsenden Baume aufgelesen werden. Die Ausscheidung ist sehr reichlich und scheint durch Insecten veranlasst zu werden. Frisch soll diese Manna weiss sein; die von der Elder-Expedition gelieferte und aus der Victoria-Wüste im Innern von Westaustralien mitgebrachte war bräunlich oder fast röthlich. Die Stücke sind handgross und bilden mehr zugespitzte, bis 1 Fuss lange, kerzengerade Cylinder. Das Mikroskop zeigt in der Manna zahlreiche Krystallprismen von Mannit, welcher rein dargestellt und analysirt wurde. Die Manna von Myoporum enthält ausserdem gegen 3 % eines reducirenden Zuckers. Ihre Zusammensetzung wird durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Mannit	89,65
Reducirender Zucker	2,87
Durch Inversion ermittelter anderer Zucker	0,51
Feuchtigkeit	3,50
Asche (Sand?)	1,10
Durch Bleiessig abgeschiedene Stoffe (Schleim)	2,37
	100,00

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 2) The Pharm. Journ. and Transact. 1893, 345. 3) Apoth. Ztg. 1893, 39.

Man darf vielleicht erwarten, dass über kurz oder lang diese australische Manna als Concurrent der sicilianischen auf dem Markte erscheinen wird.

Polygala alba Nuttall. Das bisher immer noch angezweifelte Vorkommen von Polygala alba Nutt. in den Verein. Staaten (s. auch Jahresber. 1892, 155 u. f.) ist durch die Mittheilung von E. Sayre[1]), welcher eine Anzahl namhafter Botaniker Nordamerikas beistimmen, endgültig festgestellt. Die Pflanze findet sich in Kansas, Manhattan, Ellis, Mc Pherson, Phillips etc. In der Flora von Kansas, neuerdings bearbeitet von B. B. Smyth, werden folgende Polygala-Arten angegeben: P. alba Nutt.; P. incarnata L.; P. polygama Walt.; P. sanguinea L.; P. Senega L. und P. verticillata L.

Polygala amara. Die *Verwechslung von P. amara mit P. amarella Crantz. und P. vulgaris L. mit P. comosa Schkuhr* scheint nach Mittheilungen von Carl Bauer[2]) ganz allgemein, besonders auch in Deutschland vorzukommen. Von zahlreichen, aus verschiedenen Drogerien entnommenen Proben fand der Verf. nur eine echte P. amara L. P. amara L., welche auf den Bergen von Niederösterreich südlich von Wien und in den oberungarischen Karpathen verbreitet ist, besitzt eine vielblüthige, lockere, bis 17 cm lange Blüthentraube, und die einzelnen Blüthentheile sind im Allgemeinen grösser, als bei P. amarella Crantz, welche im ganzen mittleren Europa vorkommt und deren lockere Blüthentraube bis 25 cm lang wird. — Die Unterscheidungsmerkmale der P. vulgaris und P. comosa, liegen vorzüglich in den Stützschuppen der Blüthen und zwar sind dieselben bei der erstgenannten Art ebensolang oder nur wenig länger als die Blüthenstiele und die Blüthentraube ist an der Spitze abgerundet und nicht schopfig. Bei Polygala comosa hingegen sind die Stützschuppen doppelt länger als die Blüthenstiele, die Traubenspitze kegelförmig verlängert und schopfig vorragend.

Polygonaceae.

Rheum officinale. Ueber die *Rhabarbersorten des Handels* macht M. E. Collin[3]) Mittheilungen. Gegenwärtig soll in Frankreich englischer Rhabarber Eingang gefunden haben. Derselbe kommt in denselben planconvexen Stücken vor, wie der chinesische, und um die Täuschung zu vervollständigen, sind die Stücke mit chinesischem Rhabarberpulver bestreut. In diesem Zustande ist die Erkennung immerhin nicht schwer, aber die Feststellung seiner Herkunft wird schwieriger, wenn derselbe, wie es am häufigsten geschieht, in Form von Würfeln, zum Kauen oder zur Herstellung des Infusums bestimmt, oder in Form des Pulvers in den Handel gebracht wird. Sowohl der chinesische

1) Amer. Journ. of Pharm. 1892, 553. 2) Zeitschr. d. allgem. österreich. Apoth.-Vereins 1893, No. 6, 133. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, T. XXVI, 492.

als der englische Rhabarber zeigen auf der Oberfläche in gleicher Weise eine Menge von Sternen, ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal aber bieten die Markstrahlen dar, welche bei dem englischen Rhabarber nicht in der Form von Rauten hervortreten, sondern auf der convexen Fläche gelbe, sehr lange und annähernd parallele Linien darstellen und ausserdem grösser sind, als diejenigen des chinesischen Rhabarbers. Die Aussenfläche des englischen Rhabarbers besitzt eine charakteristische nelkenrothe Farbe und der Centraltheil ist etwas blasser als beim chinesischen Rhabarber. Als vor Jahren der englische Rhabarber an den Markt kam, bestand derselbe aus jungen, noch nicht vollständig entwickelten Wurzeln, die jetzige Handelssorte dagegen besteht aus grossen, schweren Stücken mit zahlreichen Sternen. Die in ganzen Stücken oder in Würfeln vorkommenden Handelssorten lassen sich auf dem mikroskopischen Längsschnitt sehr leicht durch die Form, Richtung und Anordnung der Markstrahlen unterscheiden. Bei dem französischen Rhabarber (Rhapontik) erscheinen die Markstrahlen, welche auf dem Querschnitt als feine Puncte hervortreten, als eine Reihe von 7—8 Zellen, diejenigen des chinesischen Rhabarbers bilden 2 Reihen von 9—10 über einander gelegenen Zellen, während die Markstrahlen des englischen Rhabarbers auf dem tangentialen Längsschnitt 5—6 Reihen in der Breite und 50—60 Reihen in der Höhe bilden. — Liegen die drei Sorten aber in Form des Pulvers vor, so giebt es nach den Untersuchungen Collin's kein sicheres Merkmal, um den chinesischen Rhabarber von dem cultivirten englischen zu unterscheiden. Das für chinesischen Rhabarber als charakteristisch angesehene Gewebe, welches wahrscheinlich von Tracheiden herrührt, sich nur in der von Sternen begrenzten inneren Zone befindet und aus sehr langen Zellen, mit verengtem, linearem Lumen und sehr dünnen, kaum sichtbaren Wandungen bestehen, findet sich auch im englischen, nicht aber im französischen Rhabarber. Ebensowenig lässt sich das Vorkommen der Oxalatkrystalle und der Stärkemehlkörnchen zur Unterscheidung benutzen.

Eine *anatomische Eigenthümlichkeit einiger Rheum-Arten* beschreibt J. C. Koningsberger [1]). Bei einem, im botanischen Garten zu Utrecht gewachsenen Rheum macrorrhizum Mart. fand der Verf. auf dem Durchschnitt der unterirdischen Theile eine grössere oder geringere Zahl kleiner brauner Puncte von 0,5—1 mm Grösse. Dieselben erweisen sich bei stärkerer Vergrösserung aus einigen Elementen des Holzes gebildet, welche von einem ausserordentlich korkähnlichen Gewebe umgeben sind. Das letztere scheint seinen Ursprung aus einer Reihe von Zellen genommen zu haben, welche unmittelbar an die vorhin genannten Holzelemente grenzen. Das Lumen der rings umschlossenen Holzgefässe ist von harzartiger Substanz ausgefüllt; dieselbe Substanz imprägnirt auch die Wand und hat sie braun gefärbt. Haupt-

1) Bot. Ztg. 1893, 85.

sächlich in der Nähe dieser kreisförmigen oder elliptischen Organe lässt sich durch die Purpurfärbung mit Kaliumhydroxyd eine starke Anhäufung von Chrysophansäure nachweisen. Der Längsschnitt zeigt die gelbbraunen Wände der Holzgefässe und zu beiden Seiten derselben die Korkzellen. Die beschriebenen Bildungen haben indessen nur eine sehr beschränkte Länge und der von ihnen umschlossene Xylemtheil verläuft sowohl nach oben als nach unten in ganz normaler Weise. Der Bildungsvorgang scheint durch abnormale Wandverdickung der Holzgefässe eingeleitet zu werden. In derselben bildet sich wahrscheinlich ein Lumen, worin die erste Ausscheidung harzartiger Substanz beginnt, welche die Wand destruirt und allmählig durchbricht, worauf alsdann durch Wucherung und Theilung der in nächster Nähe gelegenen Grundgewebezellen die ersten Korkzellen gebildet werden. — Aehnliche Organe finden sich in dem oberen Theile des Rhizomes, doch lässt sich hier die Entstehung unzweifelhaft aus der Abschnürung des Blattspurbündels herleiten. Der Verf. beabsichtigt die Untersuchungen fortzusetzen.

Eine *Rhabarberwurzel aus Bessarabien* bestand nach Mittheilungen von Joh. Mörbitz[1]) aus cylindrischen Stücken von 8—10 cm Länge, 2,5—3 cm Durchmesser. Die Epidermis der Wurzel war von brauner Farbe, unregelmässig, längsrunzelig gefurcht. Auf dem Querschnitt liess sich zunächst eine mehr oder weniger lockere Korkschicht, der Rindentheil und der von einer markanten gelben Linie umgrenzte Holztheil erkennen. Die Grundmasse erschien auf dem Querschnitt von weisser Farbe, verhältnissmässig regelmässig von radialen braunrothen Streifen durchsetzt, die sich zum grossen Theil im Centrum vereinigen und zumeist über das Cambium hinweg bis an die Korkschicht hinreichten. In dickeren Stücken war ein Mark von braunrother Farbe und unregelmässig ovaler Gestalt wahrzunehmen, in den dünnen dagegen war ein solches nicht vorhanden. Mikroskopisch liessen sich im Allgemeinen die in der chinesischen Wurzel sich findenden Gewebeelemente erkennen. Kalkoxalat-Drusen waren jedoch in geringer Menge vorhanden. Das Pulver der Wurzel zeigte ein helleres Braungelb, als das der chinesischen Droge. Die Wurzel enthielt 0,85 % Chrysophansäure und 0,25 % Emodin. Cathartinsäure konnte nicht aufgefunden werden. Selbst Gaben von 5 g des Wurzelpulvers wirkten nicht abführend.

Rumex hymenosepalus (Canaigre), ein in Sandboden in Texas, Neu-Mexiko und Arizona sehr verbreitetes und gerbstoffreiches Gewächs, hat jetzt auch in seiner Heimath die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, und man hofft durch Cultur den Tanningehalt noch vermehren zu können. In einem von Collingwood in Arizona gemachten Culturversuche, wobei jedoch ein nicht ganz passender Boden benutzt wurde, stellte sich der Ertrag an frischer Wurzel auf 7 Tons per Acre. Es ist jedoch kaum zu bezweifeln,

1) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1893, 241.

dass in reinem Sandboden das Doppelte oder selbst Dreifache erzielt werden würde. Nach der letzten Analyse von Collingwood gab frische Wurzel 66 % Wasser, 16,18 % Extract und 11,46 (rohe) Gerbsäure (davon etwa 70 % reines Tannin). Trockene Wurzeln mit 8 % Feuchtigkeit gaben 45 % Extract und 31,62 % (unreine) Gerbsäure. Hiernach sind die cultivirten Wurzeln denen von wildwachsenden Pflanzen völlig gleichwerthig oder selbst noch etwas gerbstoffreicher. — Zur Gewinnung des *Canaigre-Tannins* theilten H. Trimble und J. Peacock[1]) das wässerige Percolat der Wurzel in zwei gleiche Theile. Der eine derselben wurde mit Bleiessig bis zur vollkommenen Fällung behandelt, darauf der zweite dem ersteren unter Umrühren hinzugemischt und das Ganze von dem gelben Farbstoffniederschlage abfiltrirt. Im Filtrate wurde der Gerbstoff durch Essigäther gefällt und nach Abdestilliren des letzteren als poröser gelber Rückstand erhalten, welcher nach dem Trocknen und Pulverisiren, durch absoluten Aether von Farbstoffen und Protocatechusäure möglichst befreit wurde. Der so gereinigte Gerbstoff wurde in Aether gelöst, welcher soviel Alkohol enthielt, als zur Lösung eben nothwendig war, filtrirt und im Vacuum als gelber Rückstand erhalten, dessen Entfärbung noch immer nicht vollkommen gelang. Eine 1 %ige Lösung desselben gab mit Ferrichlorid gelben Niederschlag, mit Ferrosulfat keine Veränderung, mit Bleiacetat gelben Niederschlag, mit Gelatine und Alaunlösung gelben Niederschlag, mit Brechweinstein keine Veränderung, mit Kaliumdichromat grünlichen Niederschlag, mit Fehling'scher Lösung Reduction, mit ammoniakal. Silberlösung Reduction, mit Ammoniummolybdat keine Veränderung, mit Ferriacetat grünen Niederschlag, mit Kupfersulfat keine Veränderung, mit Ammoniak braunen Niederschlag.

Durch Auflösen in Tannin und Erhitzen auf 190° wurde eine gelbe krystallinische Substanz erhalten, welche alle Reactionen des Catechols gab. Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff entstand ein amorpher, roth gefärbter Körper, welcher Fehling'sche Lösung reducirte und zum Theil aus krystallinischer Protocatechusäure bestand. Die letztere konnte durch Ausschütteln mit Aether erhalten werden. Durch Behandeln des Tannins mit geschmolzenem Alkali wurde kein Phloroglucin, sondern ebenfalls Protocatechusäure erhalten. Mit Essigsäureanhydrid stellten die Verf. zwei verschiedene Acetylderivate dar. Durch die Elementaranalyse wurde festgestellt, dass das Canaigre-Tannin zur Gruppe der Mangrove- und Ratanhia-Tannine gehört.

Primulaceae.

Anagallis arvensis L. Eine Abkochung dieser Pflanze wird, wie C. L. Lochmann[2]) mittheilt, in Nordamerika seit langer Zeit als Mittel gegen Wasserscheu verwendet und ist in einer

---

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 161. 2) Amer. Druggist 1893, XXII, 128.

bestimmten Zusammensetzung als Dr. Stoy's remedy bekannt. Die Pflanze scheint einen scharf wirkenden Körper zu enthalten, denn Orfila stellte aus dem Kraut ein Extract dar, welches in einer Dosis von 3 Drachmen einen Hund tödtete. Heintzelmann isolirte aus der Pflanze ein flüchtiges Oel von starkem eigenthümlichen Geruch, von welchem wenige Tropfen hinreichten, heftigen Kopfschmerz und starke Uebelkeit zu erzeugen. Daccomo und Tommasi (Jahresber. 1892, 160) stellten neuerdings einen fleischverdauenden Körper aus der Anagallis dar. Eine genaue chemische Analyse der Pflanze steht indessen noch aus.

Ranunculaceae.

Adonis vernalis. Bei Verarbeitung dieser Pflanze (deutschen Ursprungs) erhielt E. Merck [1]), abgesehen von den übrigen Bestandtheilen, in grosser Menge (zu 4 %) einen schön krystallisirenden Körper, den *Adonit.* Der reine Adonit ist in Wasser ungemein leicht löslich, die Lösung schmeckt anfänglich süss, doch verschwindet der Eindruck des Süssen rasch und hinterlässt auf der Zunge ein gewisses, stumpfes Gefühl. Aus concentrirten wässerigen Lösungen erhält man derbe, centimetergrosse, wasserklare Prismen; aus Alkohol, worin Adonit nur in der Wärme leicht löslich ist, kurze, weisse Nadeln, die sich nicht in Aether und Petroläther lösen. Sowohl die aus Wasser wie aus Alkohol erhaltene Substanz schmilzt bei 102° C., beginnt jedoch schon bei 99° C. zusammenzubacken. Das Adonit enthält kein Krystallwasser, es besitzt neutrale Reaktion, reducirt nicht Fehling'sche Lösung, bräunt nicht wässerige Alkalien und löst sich in conc. Schwefelsäure unter Erwärmen zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt Adonit und entwickelt bei stärkerer Hitze schwach an Caramel erinnernde Dämpfe, welche mit blauer Flamme, ohne Hinterlassung irgendwie erheblicher Mengen von Kohle, verbrennen. Im Kölbchen erhitzt, beginnt die geschmolzene Masse bei ca. 140° C. in's Sieden zu kommen, das Thermometer steigt dann rasch bis gegen 280 bis 290° C. Während der Destillation spaltet sich Wasser ab, dabei geht ein gelbliches Oel über, welches in Wasser und Weingeist löslich ist und stark sauer reagirt, der Körper lässt sich daher bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt destilliren. Das Adonit ist optisch inaktiv und enthält keinen Stickstoff. Die Analyse lieferte Zahlen, die gut auf einen Körper von der Formel $C_5H_{12}O_5$ stimmen; demnach dürfte ein bis jetzt unbekannter, fünfatomiger Alkohol vorliegen. — Nach Mittheilungen von R. Kobert ist Adonit ohne specifische Wirkung auf den thierischen Lebensprocess. — Ob und inwieweit der Adonit mit der von dem inzwischen verstorbenen Professor Podwyssotzki aus Adonis vernalis dargestellten Zuckerart „Adonidodulcit" übereinstimmt, kann Merck in Anbetracht der in der Literatur (s. u. a. Pharm. Zeitschr. f.

1) Ber. von E. Merck, Jan. 1893, S. 26.

Russl. 1888, 141; Pharm. Journ. and Transact. III, No. 958, S. 346) über diesen Körper nur spärlich vorhandenen Angaben nicht entscheiden.

E. Fischer[1]) hat den *Adonit* näher untersucht. Die schon von Merck aufgestellte Formel $C_5H_{12}O_5$ wurde für zutreffend gefunden, ebenso erwies sich Adonit als ein fünfwerthiger Alkohol. Durch Oxydation wurde ein Zucker erhalten, dessen Phenylosazon die Zusammensetzung $C_5H_8O_3(N_2.HC_6H_5)_2$ hat; daraus folgt, dass Adonit ein Pentit ist. Es zeigte sich aber weiter, dass Adonit auch künstlich und zwar durch Reduction der früher von E. Fischer aus Arabonsäure dargestellten „Ribose" mittelst Natriumamalgam erhalten werden kann. Somit ist das Adonit als der Alkohol der Ribose anzusehen. Seine Formel ist:

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad H \quad H \quad H \\ CH_2.OH.\dot{C}.\dot{C}.\dot{C}.CH_2OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad OH \; OH \; OH \end{array}$$

Von fünfwerthigen Alkoholen (Pentiten) sind bisher bekannt Arabit und Xylit, aber Adonit ist der erste in der Natur fertig gebildet angetroffene Pentit.

Nigella sativa. Die Damascener-Samen, welche beim Zerreiben nach Erdbeeräther duften, sind nicht als officinell zu betrachten, vielmehr nur die nach Cuminum riechenden Samen von Nigella sativa. Die gelbe var. citrina besitzt die gleichen Eigenschaften. In einem syrischen Schwarzkümmel fand Th. Waage[2]) die Samen von Asphodelus fistulosus von etwas grösserer, schärfer gekanteter Form. Die als Verfälschung angegebenen Kornradesamen wurden nicht gefunden.

Rhamnaceae.

Rhamnus Frangula. Nach dem von der ständigen Commission für Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches aufgestellten Entwurf eines Nachtrages zum Arzneibuch darf *Cortex Frangulae* erst ein Jahr nach dem Einkauf verwendet werden.

Rhamnus Purshiana. Th. Waage[3]) beschreibt eine *falsche Cascara Sagrada,* welche sehr ähnlichen anatomischen Bau aber etwas grauere Oberfläche zeigt und die charakteristische Braunrothfärbung mit Kalkwasser.

Rhizophoraceae.

Rhizophora Mangle. Ein Abschnitt des von G. F. Scott Elliot[4]) bearbeiteten Colonial Report schildert die Aufgabe,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 634.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 167; die eingehende Abhandlung, aus welcher an dieser Stelle nur die obigen Daten in Kürze wiedergegeben werden können, ist auch veröffentlicht in Apoth.-Ztg. 1893, 207, 214, 221
3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 4) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1202, 26.

welche jenen merkwürdigen Bäumen der Tropen zufällt. Der ganze Küstenstrich der Sierra Leone ist von Mangroven eingesäumt. In dem Schlamme, welche die Küstenflüsse dem Meere zuführen, fasst die Mangrove alsbald Wurzel und sendet nach nicht langer Zeit ihre zahlreichen Luftwurzeln zur Erde, um dort ein natürliches Gitter zu bilden, an welchem weitere Schlammschichten aufgestaut werden. So wird allmählich für eine weitere Vegetation ein vortrefflicher Untergrund geschaffen und ganze Länderstrecken werden durch die Mangrovebäume für die Cultur gewonnen.

Die Rinde des Mangrovebaumes enthielt nach den Untersuchungen von H. Trimble[1]) 12,04 % Feuchtigkeit und 6 % Asche, welche letztere zum grössten Theil aus Natriumchlorid bestand. Gallussäure war nicht vorhanden. Absoluter Alkohol extrahirte 22,32 % einer sehr adstringirenden Substanz von narkotischem Geruch, welche zum grössten Theil aus Tannin, einem rothen Farbstoff und einer geringen Menge von Glykose bestand. Von anderen Substanzen waren vorhanden: Schleim 1,72 %, Glykose 0,81 %, Albuminoide 7,02 %, Stärke 4,27 % und Cellulose 27,49 %. Tannin wurde besonders durch Gelatine und Alaun ermittelt und ergab, auf lufttrockene Rinde berechnet, 23,92 %. Das gereinigte Tannin bildete eine röthlich gelbe, poröse Masse, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Aus der wässerigen Lösung wurde es leicht durch Kochsalz ausgefällt. Die wässerige Lösung zeigte gegen Reagentien ein dem Gallo-Tannin ähnliches Verhalten, welches an dasjenige der Mimosarinde erinnert. Beim Erhitzen des Mangrovetannins in Glycerin auf 215° wurde Catecholtannin erhalten. Durch Behandlung mit Salzsäure wurden Gallussäure, Ellagsäure und Phlobaphene erhalten. Bei der Elementaranalyse erhielt der Verf. die Formel: $C_{26}H_{25}O_{11}$, und es dürfte somit das Mangrovetannin für identisch angesehen werden mit demjenigen der wilden Kastanie, der Ratanhia, der Tormentilla und der Mimosa (sog. wattle bark).

Rosaceae.

Prunus Amygdalus. Die *Cultur des Mandelbaumes* wird neuerdings auf *Teneriffa* versucht. Dieselbe dürfte von Erfolg sein, da die Bäume keiner besonderen Pflege bedürfen und ausserdem zur Einhegung der Felder nützlich sind[2]).

Ueber den *mikroskopischen Bau der Steinkerne von Amygdalus persica, Prunus armeniaca, domestica et avium, sowie deren Vorkommen in Genussmitteln* s. Nahrungs- u. Genussmittel.

Bankesia abyssinica. Arthur Meyer und Hendrik Sandlund[3]) berichten über die *Verfälschung der Flores Koso mit männlichen Blüthen und deren Nachweis.* Eine Untersuchung der im Handel vorkommenden gestreiften Waare hat gezeigt, dass

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1180, 627. 2) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1186, 770. 3) Pharm. Ztg. 1893, 766.

dieselbe fast durchweg mit männlichen Blüthen vermischt ist. In der unzerkleinerten Droge ist die Erkennung derselben nicht schwierig, wohl aber dürfte es nicht ganz leicht sein, dieselbe in dem Pulver nachzuweisen. Zur Ausführung einer derartigen Untersuchung geben die Verfasser folgende beachtenswerthen Fingerzeige: Die männlichen Kosoblüthen kommen in der Droge geschlossen vor. Dieselben sind von gelbbrauner Farbe, 3—4 mm lang und 2,5—3,5 mm breit. Liegen die Blüthen frei, so sind Deckblatt und Vorblätter öfters schon abgerissen. Die Deckblätter der Einzelblüthen sind ganzrandig, eirund oval, 5—6 mm lang und 3—5 mm breit und umhüllen die ganze Knospe. Das Blatt trägt an der Unterseite und an den Rändern Haare und Drüsen. Die Vorblätter sind 2—3 mm lang, ebenso breit und tragen nur vereinzelte Haare, dagegen an der Unterseite überaus zahlreiche Drüsen mit fast ausschliesslich kugeligem Kopf. Diese Drüsen sind hier bedeutend reichlicher vorhanden, als an den Vorblättern der weiblichen Blüthen. Die Blüthe besitzt einen krugförmig vertieften, oben stark verengten, nach aussen zu mit langen, dickwandigen, fast geraden Haaren besetzten Perianthbecher. An diesem sitzt ein Kreis von fünf sehr kleinen ovalen Kelchblättern, die wesentlich in Form und Bau von den analogen Blättern der weiblichen Blüthen verschieden sind. Sie zeichnen sich durch überaus starke Behaarung aus. Auf der Unterseite sitzen, besonders auf den Nerven, die Haare und mehr nach der Basis zu Drüsen. Am Blattrande ist fast jede zweite Zelle in ein einzelliges Haar ausgewachsen. Die Basis dieser Randhaare bildet einen ausgeprägten Fuss, der obere Theil ist nach der Blattspitze zu gebogen. Auf beiden Blattseiten kommen Spaltöffnungen vor. Die Blätter des zweiten Wirbels von Perianthblättern sind etwas grösser und mit weniger Haaren und Drüsen versehen als die Kelchblätter. Die innersten Perianthblätter sind sehr zart und homogen gebaut und von einem einzigen unverzweigten Leitbündel durchzogen, welches den Mittelnerv bildet. Das Blatt trägt weder Haare noch Drüsen und enthält kein Kalkoxalat. Die etwa 20 gut entwickelten, auf dem gemeinsamen Perianthbecher sitzenden Staubblätter sind normal gebaut. Die meist etwas in der Richtung der Antherenoberfläche gestreckten Zellen der einfachen Faserzellenschicht sind mit spiralig ringsum laufenden Verdickungen versehen. Die Staubgefässe der weiblichen Blüthe sind meist ganz rudimentär geblieben. Pollen ist niemals entwickelt. — Bei der Untersuchung des Kosopulvers würde also Folgendes zu beachten sein: 1. Das Vorhandensein der charakteristischen Pollenkörner. 2. Die Faserzellenschicht der Antheren. 3. Reste der Kelchblätter der männlichen Blüthen, ihre kleineren Zellen und ihre überaus starke Behaarung. Auch Reste der Vorblätter der männlichen Blüthen mit ihrem dichten Drüsenbesatz dürften zur Unterscheidung des gröberen Pulvers männlicher und weiblicher Blüthen von Werth sein. (Der Arbeit sind eine Anzahl vorzüglicher Abbildungen beigegeben worden.) Die Versuche zur Beantwortung

der Frage, ob die Kososamen oder die anderen Blüthentheile giftiger auf Frösche wirken, gaben wegen der zu geringen Menge des Materials kein entscheidendes Resultat.

Rubiaceae.

Cinchona. Der Bericht über die *Cinchonapflanzungen auf Java* über das 2. Quartal 1892 meldet, dass man durch Ausgraben kranker Bäume und Beseitigung nach dem Abschaben krank gewordener Aeste von den gesund gebliebenen Partien nicht weniger als 75,000 kg guter Rinde gesammelt habe. Das Abschaben der Zweige, welches ein Jahr zuvor stattgefunden hatte, hatte anscheinend die Bäume nicht krank gemacht, da die vorhandene Blattmasse ihre grüne Farbe behielt, aber bei genauerer Untersuchung fand sich, dass oberhalb des Ueberganges von dem Stamme zum Aste die Rinde abgestorben und schwarz geworden war. Auch konnte constatirt werden, dass das Blühen der Bäume, an deren Aesten der Schabungsprocess vollzogen war, sehr schwer von statten ging. Das Pfropfen von Cinchona Pitayensis auf C. succirubra wurde eingestellt, da die chemische Untersuchung dreijähriger Zweigrinden kein günstiges Resultat lieferte. Während die Rinde von Cinchona Pitayensis in Tjinjiroean einen relativ reichen Ertrag von Alkaloïden und insbesondere von Chinin lieferte, der für Alkaloïde sich durchschnittlich auf 7 % (allerdings mit Schwankungen zwischen 5,10 und 9,55) und für Chinin auf 4,32 % (mit Schwankungen zwischen 2,71 und 6,75) stellte, betrug der Alkaloïdgehalt der Pfropfrinden nur 4,85 und der Chiningehalt nur 2,31 % der absolut trockenen Rinde. Auch der Cinchonidingehalt der Pfropfrinden (0,90) steht unter dem Durchschnitt der Pitayana (1,38), dagegen ist die Ziffer für amorphes Alkaloïd plus Cinchonin (1,64) etwas höher als die Durchschnittszahl (1,48).[1])

Der officielle Vierteljahresbericht über die *Cinchonaplantagen auf Java* klagt über abnorme Witterungsverhältnisse im IV. Quartal 1892. Die Ausbeute betrug 1892 annähernd 307,500 kg Rinde gegen 286,101 kg im Vorjahre. Das Material wurde grösstentheils durch Ausgraben kranker Bäume und durch Entfernung secundärer und tertiärer Stämme, die durch die an ihnen vollzogene Abschabung abzusterben drohten, gewonnen. Man hat das Abschaben aufgegeben, um die Plantagen nicht zu sehr der Gefahr auszusetzen, in einem gegebenen Moment plötzlich zu licht zu werden. Ein anderer Theil der Ernte wurde durch Entfernung der ganz unterdrückten Zweige junger, 4—5jähriger Pflanzungen gewonnen, was sich für die Entwickelung dieser sehr vortheilhaft erwiesen hat. Nach früheren Erfahrungen in den älteren Plantagen zu Tirtasari ist das Kappen der Bäume in 3—4jährigen Pflanzungen nothwendig, um genügende Blattbildung zu erhalten. In einigen benachbarten Privatplantagen ist seit einiger Zeit die Düngung mit Kunstdünger versucht worden. Vergleichende Ex-

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. IV. 348; durch Pharm. Ztg. 1893, 148.

perimente, die bis jetzt freilich nur an zwei zehnjährigen Ledgeriana-Bäumen vorgenommen wurden, ergaben im Laufe von 8 Monaten bei dem gedüngten und ungedüngten Baum die gleiche Zunahme von Chinin, nämlich ½ %.[1])

Ueber *javanische Chinarinden* berichtet F. A. Flückiger[2]) auf Grund der Mittheilungen von P. van Leersum in den „Kinologischen Studien". Darnach gedeiht die gehaltreichste aller Cinchonen, C. Ledgeriana in Höhen von 6000 Fuss weniger gut; sie geht nicht ein, wächst aber nur kümmerlich fort. Besser entwickelt sich C. succirubra, doch wächst der Stamm nur kegelförmig, nicht schlank wie in Höhenlagen von 4000—5000 Fuss. Bei 6000 Fuss entwickelt sich ganz vorzüglich C. officinalis. Die Bildung von Kreuzungen muss sorgfältig vermieden werden, da die Bastarde in ihrem Alkaloïdgehalt schwankend sind. Der Gehalt der C. Ledgeriana an Chinin ist schon bis zu 14 % beobachtet worden. C. officinalis hat bis zu 10,6 % geliefert. Um stärkere Bäume zu erhalten, ist neuerdings C. officinalis auf C. succirubra gepfropft worden. — Die Mittheilungen von P. van Leersum bestätigen weiterhin nach Mittheilungen von F. A. Flückiger[3]) die Vermuthung, dass der Alkaloïdgehalt „geschabter" Chinarinden geringer ist, als derjenige nicht geschabter. Die nach dem „Schrapen" sich wieder einstellende Rinde besteht fast nur aus Bork, dessen Gewicht oft halb soviel beträgt, wie das der gesammten Rinde. Der Alkaloïdgehalt einer solchen Rinde nach Beseitigung des Korkes betrug 9 %, derjenige der unveränderten Rinde 6,13 %. Der Kork einer anderen Rinde allein, befreit von dem eigentlichen Rindengewebe, ergab nur 1,88 % Sulfat. In den Cinchonen muss also das Rindenparenchym als der eigentliche Sitz der Alkaloïdbildung angesehen werden.

Der officielle Bericht über die *Cinchonaanpflanzungen in Niederländisch-Ostindien* hebt die ungünstigen Witterungsverhältnisse im 3. Quartal 1892 hervor, in welchem die jungen Pflanzungen durch die Nässe viel zu leiden hatten. Im Ganzen wurden in diesem Vierteljahr 200,000 kg Rinde geerntet. Man hatte im Jahre 1891 begonnen, die secundären, tertiären und quaternären Stämme der Chinabäume dem Schabungsprocess zu unterwerfen, um diese Nebenstämme in ihrem Wachsthum zu stören und auf diese Weise dem Hauptstamme bessere Gelegenheit zur Entwickelung zu geben, zugleich auch in der Absicht, die Plantage geschlossen zu erhalten und doch eine Ernte daraus zu erzielen. Das so geerntete Product betrug 97 779 kg und gab durchschnittlich 10 % Chininsulfat. Auffallend niedriger stellt sich dagegen der Chiningehalt der erneuerten Rinde, die nur 6,13 % Chininsulfat lieferte. Der Grund dieser niedrigen Procentzahl ist darin zu suchen, dass bei der ersten Abschabung derjenige Theil der Rindenschicht entfernt

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. V. 5. 138; durch Pharm. Ztg. 1893, 471.
2) Chemiker-Zeitung 1892, 1470. 3) Zeitschr. des allg. österr. Apoth.-Vereins 1893, 1.

wurde, der am meisten Chinin enthielt, und dass andererseits eine ganz enorme Menge von Kork sich entwickelt hatte, die 25—50 % der gesammten Rinde betrug. Entfernt man den Kork, so giebt die Rinde 9 % Chininsulfat. [1])

In den *niederländisch-indischen Cinchonaplantagen* hat man wiederum Versuche über den *Einfluss des Alters der Bäume auf den Chiningehalt* gemacht. Es wurden in der ursprünglichen Ledgerianaplantage zu Tjingiroeang, die ungefähr 30 Jahre alt ist, 149 kränkliche Bäume ausgegraben, welche ein Product lieferten im Betrage von

1299	kg	Stammrinde	m. einem Chiningeh. v.	5,60 %
733½	„	erneuerte R.	„ „ „ „	5,90 „
213½	„	Zweigrinde	„ „ „ „	3,36 „
230	„	Wurzelrinde	„ „ „ „	5,16 „
2476	kg	Rinde, durchschnittl. enthaltend		5,47 %

Chinin, entsprechend 7,36 % Chininsulfat. Es wurden erhalten:

1890	2313½ kg Rinde m. durchschn.	5,36 %	Chinin
1891	2418 „ „ „ „	5,21 „	„
1892	2476 „ „ „ „	5,47 „	„

Eine weitere Abnahme des Chiningehaltes ist somit in diesen Jahren nicht zu constatiren gewesen. Die merkwürdig geringe Menge von Wurzelrinde erklärt sich daraus, dass die Wurzeln zum grössten Theile abgestorben waren und Wurzelrinde nicht geerntet wurde. [2])

Zur *Untersuchung von Chinarinden auf ihren Gehalt an Gesammtalkaloïden mittels der Perforirmethode* (s. auch Galenische Präparate, Extracte) giebt van Ledden-Hulsebosch [3]) folgenden Weg an: 3,0 g feines Pulver der zu untersuchenden Chinarinde werden mit einem Gemisch von 1,5 cc Ammoniakflüssigkeit, 3 cc starken Alkohol und 25,5 cc Aether in einem gut schliessenden Stöpselglase unter öfterem Umschütteln 24 Stunden macerirt. Darauf pipettirt man von der überstehenden Flüssigkeit 10 cc (bei sehr geringwerthigen Rinden 20 cc) in ein kleines Becherglas ab, fügt 1 cc (bezw. 2 cc) verdünnte Salzsäure und 9 cc Wasser hinzu, verdampft den Alkohol und Aether durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbade und überzeugt sich, dass die zurückbleibende Auflösung von Hydrochloriden auch eine saure Reaction besitzt. Ist dies nicht der Fall, so muss sie mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert werden. Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt ist, wird sie durch ein Wattebäuschchen in den Perforator filtrirt und Becherglas nebst Trichter zweimal mit sehr wenig Wasser nachgewaschen. Die saure Lösung wird dann eine Stunde lang mit Aether perforirt, um dadurch alle in Aether löslichen Unreinigkeiten zu beseitigen. Darauf wird ein neues Kölbchen angelegt, die saure

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm V, 53; durch Pharm. Ztg. 1893, 265.
2) Neederl. Tijdschr. voor Pharm. 1893, 204; durch Pharm. Ztg. 1893, 619.
3) Pharm. Weekblad 1893 No. 2.

Flüssigkeit im Perforator mit einer hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und zwei Stunden lang mit Aether perforirt. Der Aether in dem Kölbchen wird darauf verdampft, der Rückstand getrocknet und gewogen; das Gewicht der zurückbleibenden Alkaloïde mit 100 multiplicirt giebt den Procentgehalt an. Verwendete man 20 cc des Rindenauszuges, so ist der Procentgehalt gleich dem Fünfzigfachen der gefundenen Alkaloïdmenge.

Zur *Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Chinarinde* wendet C. C. Keller[1]) das von Haubensack aufgestellte und von Kürsteiner etwas modificirte Verfahren an, welches er ganz wesentlich vereinfacht hat. Die Methode lautet: 12,0 g trocknes, feines Pulver der zu prüfenden Rinde bringt man in ein trocknes Medicinglas von 250,0 g Inhalt, setzt 120,0 g Aether zu und schüttelt gut durch, hierauf werden 10 cc Ammoniak (10 %) zugefügt und die Mischung recht kräftig durchgeschüttelt. Man wiederholt das Umschütteln während einer halben Stunde mehrmals, setzt dann für Succirubra 10 cc, für Calisayarinde 15 cc Wasser hinzu und schüttelt die Mischung recht kräftig eine Minute lang. Hierauf giesst man 100,0 g Alkaloïdlösung ab. Bei Succirubrarinde wird die Aetherlösung völlig klar, bei Calisaya dagegen etwas trübe sein, was aber für die weiteren Operationen und das Endresultat ohne Nachtheil ist. Man verfährt nun weiter nach Haubensack-Kürsteiner, d. h. man schüttelt die ätherische Lösung mit einer Mischung von 3 cc verdünnter Schwefelsäure (10 %) und 50 cc Wasser im Scheidetrichter aus, lässt die sauer reagirende Lösung in ein Kölbchen abfliessen und erwärmt zur Entfernung des Aethers. Diese Operation, auf welche Kürsteiner eine volle Stunde verwendet, lässt sich bequem in 15 Minuten ausführen. Man schüttelt die Aetherlösung direct in dem Kölbchen, in welches sie abgewogen wurde, mit 3 cc verdünnter Schwefelsäure und 37 cc Wasser recht kräftig durch und lässt dann die Mischung ruhig stehen. Nach 10 Minuten ist die Trennung der Flüssigkeiten vollkommen, so dass der grösste Theil des grünlichgelb gefärbten Aethers abgegossen werden kann; den Rest bringt man sammt der verdünnten Säure in einen kleinen Scheidetrichter und lässt die Alkaloïdlösung abfliessen. Kölbchen und Scheidetrichter werden mit 10 cc Wasser nachgespült. Die von Aether befreite Alkaloïdlösung bringt man von Neuem in den Scheidetrichter und schüttelt sie mit einer Mischung von 30,0 g Chloroform und 10,0 g Aether unter Zusatz von 5 cc Ammoniak aus, lässt nach Trennung der beiden Schichten die untere chloroformhaltige abfliessen und wiederholt die Ausschüttelung mit 15,0 g Chloroform und 5,0 g Aether. Die vereinigten Alkaloïdlösungen giesst man durch ein kleines, mit Chloroform benetztes Filter, um Wassertröpfchen zurückzuhalten, und destillirt Chloroform und

1) Festschrift der 50jährigen Stiftungsfeier des Schweiz. Apoth.-Vereins durch Pharm. Ztg. 1893, 786.

Aether aus einem tarirten Kölbchen ab. Aus Calisayarinde hinterbleiben die Alkaloïde meist sofort krystallinisch, aus Succirubra dagegen in Form eines Firnisses, der Chloroform mit bekannter Hartnäckigkeit zurückhält. In diesem Falle giebt man 3—5 cc absoluten Alkohol hinzu, den man im Wasserbade wegkochen lässt, worauf die Alkaloïde krystallinisch werden und sich mit grosser Leichtigkeit trocknen lassen. Diese ganze Analyse lässt sich auf die angegebene Weise in längstens 3 Stunden bequem durchführen. Die Alkaloïde hinterbleiben in vorzüglicher Reinheit; doch darf die Temperatur beim Trocknen nicht über 100° steigen. Will man den gewichtsanalytischen Befund durch Titration controliren, so löst man die gewogenen Alkaloïde in 10—15,0 g reinem Alkohol, fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure unter Benutzung von Hämatoxylin als Indicator. Das Hämatoxylinreagens besteht aus reinem krystallisirten Hämatoxylin 1 g, Alkohol 50 g, Wasser 50 g und Ammoniak 2—3 Tropfen. Da ein Gemenge mehrerer Alkaloïde vorliegt, welche verschiedenes Aequivalentgewicht besitzen (Chinin und Chinidin 324, Cinchonin und Cinchonidin 294), so fragt es sich, welche Werthe bei der Titration in Rechnung zu setzen sind. Auf Grund zahlreicher Analysen meint Keller, dass man für das Alkaloïdgemisch, welches aus Calisayarinde erhalten wird, 315, für dasjenige aus Succirubra 304 als Mittelwerth annehmen darf, ohne die zulässige Fehlergrenze zu überschreiten. 1 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure entspricht demnach 0,0315 g Alkaloïd aus Calisaya und 0,0304 g Alkaloïd aus Succirubrarinde.

Man kann auch die Chinarinden in gleicher Weise wie bei der Prüfung der Strychnossamen (s. S. 122) zuerst im Extractionsrohre mit Aether erschöpfen, wobei ungefähr 1 % Chlorophyll, Harz, Wachs u. s. w. in Lösung gehen. Die vollständige Erschöpfung ist aber ziemlich schwierig und geht namentlich bei Verwendung von sehr feinem Pulver langsam vor sich. Die Rinde wird dann mit Aether und Ammoniak behandelt. Die aus der ätherischen Lösung direct erhaltenen Alkaloïde sind weniger rein, als die durch Ausschütteln u. s. w. erhaltenen; es ist daher die Bestimmung durch Titration unbedingt nothwendig, wobei die Differenz zwischen Titration und Wägung bedeutend höher ausfällt. Da überdies ein Zeitgewinn auf diesem Wege nicht zu erreichen ist, verdient das oben beschriebene Verfahren den Vorzug. —

Die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in Extr. Chinae fluidum und siccum führt Keller in nachstehender Weise aus: 60 g *Chinafluidextract* werden mit 15,0 g Wasser verdünnt und nach Zusatz von 90,0 g Aether und 5 cc Ammoniak (oder 5,0 g Normalnatron) kräftig durchgeschüttelt. Man schüttelt die Mischung während einer halben Stunde öfters um, lässt bis zur Trennung der Flüssigkeit stehen und giesst hierauf 75,0 g der Aetherlösung klar ab; der Aether wird abdestillirt, der Rückstand bei 95—100° getrocknet und gewogen. Nachfolgende Titration ist

hier stets zu empfehlen. Zu diesem Behufe löst man die Alkaloïde in 10,0 g reinem Alkohol, verdünnt mit 40,0 g Wasser, setzt 2 Tropfen Hämatoxylinlösung zu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung. Die Alkaloide, welche in 5,0 g eines aus Succirubrarinde bereiteten Fluidextractes enthalten sind, erfordern mindestens 6 cc der Normallösung (genau 5,75 cc), wenn das Extract wenigstens 3,5 % Alkaloïde enthält. Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes von *trockenem Chinaextract* reibt man 1,5 g fein gepulvertes Extract mit 15 cc Wasser an und spült die trübe Mischung in ein Medicinglas von 150 g Inhalt, setzt 90 g Aether und hierauf 5 cc Ammoniak hinzu und schüttelt kräftig um. Nach einer halben Stunde, während welcher man die Mischung öfters geschüttelt hat, giesst man 60 g der Aetherlösung klar ab und verfährt weiter, wie oben für Extr. Chinae fluid. angegeben. Titration ist hier noch nothwendiger, da die Alkaloïde in der Regel nicht sehr rein ausfallen. Die Thalleiochininreaction lässt sich mit der titrirten Lösung erhalten, wenn man 1 cc mit 9 cc Wasser verdünnt und hierauf 2—3 Tropfen Bromwasser und 1 cc Ammoniak zusetzt.

Psychotria Ipecacuanha. Eine sehr instructive und praktisch wichtige Studie über die *Ipecacuanha des englischen Handels* hat Holmes [1]) veröffentlicht. Holmes theilt sie in Ipecacuanha von Cephaëlisarten und solche, welche von anderen Pflanzengattungen abstammen. Die Ipecacuanhasorten von Cephaëlisarten sind die officinelle Ipecacuanha von Cephaëlis Ipecacuanha Rich. und die Carthagena oder Savanilla Ipecacuanha von Cephaëlis acuminata Karsten. Von der officinellen Ipecacuanha kommen im englischen Handel mehrere Varietäten vor. Von diesen ist die hauptsächlichste die Rio Ipecacuanha, die sich bei guter Beschaffenheit als 1—2 Linien dicke Wurzeln von röthlicher oder dunkelbrauner Farbe charakterisirt. Ipecacuanha mit pulveriger Oberfläche soll nach Holmes vermieden werden, da es sich dabei häufig um Reste von Schimmel handelt. Gute Waare soll etwa 80 % Rinde liefern. Neben der Rio kommt in neuerer Zeit auch indische Ipecacuanha von Culturpflanzen aus Johor in Straits Settlements über Singapore nach England. Sie zeichnet sich durch eine weit grössere Menge zarter Wurzelfasern vor der Ipecacuanha aus und enthält nach Ransom 1,7 % Alkaloïd. Von der südamerikanischen Droge sind unter 4 Seronen gewöhnlich 3 durch Seewasser beschädigt und schimmlig (mouldy Ipecacuanha). Als holzige Ipecacuanha werden solche Wurzeln bezeichnet, die ungewöhnlich stark mit Partien des Stengels gemengt sind, die mitunter sogar 30—50 % der ganzen Waare ausmachen. Stielstücke sind leicht durch die glatte, nicht geringelte Oberfläche, die sehr dünne Rinde und das mit einer guten Loupe leicht erkennbare Mark im Centrum des Holzkörpers erkennbar. Als „doctored Ipecacuanha" bezeichnet man schimmlige Waare, welche

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, 209; durch Pharm. Ztg. 1893, 685.

gewaschen und getrocknet wurde. Diese kennzeichnet sich durch dunkle Farbe, das Vorwalten kleiner Stücke und das Zerbrechen der Rinde an vielen Stellen infolge des Waschens. — Die Carthagena Ipecacuanha ist in der letzten Zeit in grösserer Menge importirt, stellt aber keineswegs eine neue Droge dar, sondern entspricht der grauen geringelten Ipecacuanha von Pereira. Als Kriterium dienen die weniger vorspringenden und in grösseren Zwischenräumen auftretenden Ringel. Das Rindenparenchym bildet 2 getrennte Schichten und die strahlige Structur des Holzkerns ist deutlicher erkennbar. Sie scheint der Rio Ipecacuanha gleichwerthig zu sein. —

Die nicht von Cephaëlisarten stammenden Ipecacuanha kommen unter dem Namen Poaya aus Südamerika von Zeit zu Zeit in den englischen Handel. Der Name Poaya wird in Südamerika auch für die Cephaëlis Ipecacuanha gebraucht, jedoch mit dem Zusatze „verdadeira" oder „di botica" oder „preta", wie man auch die einzelnen Ipecacuanha noch durch derartige Beinamen unterscheidet. Im Ganzen sind in England fünf falsche südamerikanische Ipecacuanha beobachtet worden, nämlich: 1. Schwarze oder grosse gestreifte Ipecacuanha, von Psychotria emetica. Diese nach Ransom Spuren von Emetin führende Ipecacuanha ist etwas grösser als Rio Ipecacuanha und stellt cylindrische, längsgestreifte, in Zwischenräumen von 1 Zoll eingeschnürte Stücke dar; die Rindenportion ist sehr dick, hornig, bisweilen purpurfarben. Die Droge enthält einen reducirenden Zucker, aber keine Stärke. 2. Weniger gestreifte Ipecacuanha von einer Richardsonia-Art. Der vorigen ähnlich und aussen dunkel, unterscheidet sie sich durch den grossen Stärkegehalt der oft dunkelviolett gefärbten Rinde; der Holzkern ist deutlich porös. 3. Wellige Ipecacuanha von Richardsonia scabra (undulated Ipecacuanha). Die graubraune Rinde hat tiefe Einschnürungen, die auf den Seiten alterniren, der Querschnitt ist weiss, bisweilen schwach violett, Holzkern gelb und porös. Die deutlichen Stärkekörner rechtfertigen die alte Benennung Ipecacuanha farinosa s. amylacea. 4. Weisse Ipecacuanha, von Jonidium Ipecacuanha. Gelbbraun, sehr verästelt; der Holzkern gelb, Rindenschicht ausserordentlich dünn; Stärke nicht vorhanden. 5. Von Kirkby 1884 untersuchte Ipecacuanha mit grossen keilförmigen Gruppen von Sklerenchymzellen in der Rindenportion und breiten Markstrahlen im Holzkörper. — Hierzu kommt noch eine falsche indische Ipecacuanha, die vor mehreren Jahren aus Südindien kam und von röthlich brauner Farbe und geringelt ist. Auf dem Querschnitte fehlt der für Ipecacuanha charakteristische harte Holzkörper. Die Droge hat die Structur monokotyledonischer Pflanzen, ist scharf und stammt wahrscheinlich von einer Aracee, entweder Cryptocoryne spiralis oder Lagenandra lancifolia her. —

Unter Hinweis auf die bekannte Arbeit von Tschirch und Lüdtke (1888) über Ipecacuanha betont Holmes, dass verschiedene

von diesen Autoren beschriebene Sorten im englischen Handel nicht vorkommen, und stellt folgendes auf die Tschirch-Lüdtke'schen Untersuchungen gegründetes Schema zur Differencirung auf:

I. Holzkörper, hauptsächlich Tracheiden, keine Gefässe enthaltend.
 A. Wurzelrinde mit Stärke und Raphiden.
  1. Rindenparenchym gleichförmig: Rio Ipecacuanha.
  2. Rindenparenchym zwei Schichten bildend: Carthagena Ipecacuanha.
 B. Wurzelrinde kein Stärkemehl, aber Zucker enthaltend. Holzkörper nicht deutlich porös: Ipecacuanha striata magna.

II. Holzkörper mit Gefässen, Holzzellen und Markstrahlen.
 A. Wurzelrinde stärkemehlhaltig.
  1. Markstrahlen aus einer einzigen Reihe Zellen bestehend: Ipecacuanha striata minor.
  2. Markstrahlen aus 2—3 Zellenreihen gebildet: Ipecacuanha undulata.
 B. Wurzelrinde inulinhaltig.
  1. Markstrahlen aus einer Zellreihe bestehend, mit Sphäroraphiden in der Rinde: Ipecacuanha alba (4).
  2. Markstrahlen breit: die Kirkby'sche Ipecacuanha alba.

III. Rhizom von monokotyledonischer Structur, mit braunen Pigmentzellen im Parenchym, mit nadelförmigen Raphiden und Stärke: falsche indische Ipecacuanha.

Ueber die *schwarze oder gestreifte Ipecacuanha* hat J. C. Greenish [1]) einige Mittheilungen gemacht. Der Umstand, dass Holmes das Holz deutlich porös fand, veranlasste ihn zu einer genaueren mikroskopischen Untersuchung, die zu dem Resultate führte, dass die Structur viel eher einer Richardsonia als einer Psychotria, deren Rhizom in ihrem Bau dem von Cephaëlis Ipecacuanha sehr nahe steht, entspricht. Nach R. A. Cripps [2]) ist auch die früher von Holmes beschriebene, einer monokotyledonischen Pflanze angehörige falsche ostindische Ipecacuanha von Neuem auf dem Londoner Drogenmarkte erschienen. Cripps hat sie chemisch untersucht und dabei ein aus alkalischer Lösung in Aether und Chloroform übergehendes Alkaloïd erhalten; ausserdem enthält die Droge reichlich Schleim, Stärke und einen reducirenden Zucker. Das Alkaloïd färbt sich mit Schwefelsäure hellbraun, mit Salzsäure gelb, mit Fröhde's Reagens braun, und giebt mit Goldchlorid blassgelben, beim Erwärmen sich nicht lösenden, mit Platinchlorid gelben, in Weingeist löslichen Niederschlag, Mayer's Reagens fällt weiss, Jodjodkalium hellbraun, Kaliumdichromat gelb und Chlorkalk weiss.

Die neuerdings aufgetauchte *falsche „cultivirte Ipecacuanha"*,

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, 428. 2) ebenda 899.

Rhizome von Chamaelirium luteum, ist nach Th. Waage[1]) abgesehen von der ganz abweichenden anatomischen Structur, vor Allem dem Fehlen des Holzkerns, auch daran erkennbar, dass der Querschnitt, mit Vanillin-Salzsäure befeuchtet, zahlreiche, gleichmässig über die Fläche vertheilte Zellen mit hochrothem Inhalte (Phloroglucin) erkennen lässt, was bei der officinellen Wurzel nicht der Fall ist.

Ipecacuanha deemetinisata. Die Ipecacuanha ist bekanntlich nicht nur ein vorzügliches Brechmittel und Expectorans, sondern sie gilt auch für ein werthvolles Mittel gegen Dysenterie. Der Werth des Mittels wird nun allerdings dadurch sehr eingeschränkt, dass es in den Dosen, welche bei der Dysenterie zur Anwendung gelangen, brechenerregend und deprimirend wirkt. Harris kam deshalb 1890 auf die Idee, eine Ipecacuanha von dem Emetin zu befreien, um ihr die brechenerregende Wirkung zu nehmen, da man von dem Emetin wusste, dass es an der antidysenterischen Wirkung unbetheiligt sei, welche letztere man vielmehr auf die Ipecacuanhasäure und die Stärke zurückführt. Die bisher mit solchen emetinfreien Ipecacuanhasorten erhaltenen Resultate waren sehr ungleich ausgefallen, vielleicht weil die Präparate ungleich waren. Kanthack und Caddy[1]) haben deshalb neuerdings mit einer von E. Merck in Darmstadt hergestellten emetinfreien Ipecacuanha wieder Versuche angestellt, welche günstig ausgefallen sind. Combie in Calcutta schreibt für die Behandlung der Dysenterie weder der emetinhaltigen noch der emetinfreien Ipecacuanha einem besonderen Vorzug vor Wismut und Dower'schem Pulver zu, hebt jedoch hervor, dass die emetinfreie Ipecacuanha nur in seltenen Fällen Uebelkeit und Erbrechen erzeugt und dass, wo letzteres eintritt, es nicht so quälend ist wie nach der emetinhaltigen Wurzel. Kanthack und Caddy sahen in keinem Falle Uebelkeit, Erbrechen oder Depression. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass in Fällen von Dysenterie, wo Ipecacuanha überhaupt angezeigt ist, die emetinfreie zur Anwendung gelangen soll. Sie gaben das Mittel zu 1,25 g, und wenn hiernach keine Besserung eintrat, wurde die Gabe nach 12 Stunden wiederholt; in schweren Fällen wurde eine gleiche Gabe 6 bis 8stündlich verabreicht, bis Blut und Schleim aus den Entleerungen verschwunden waren. Nach Ansicht der Verfasser ist das antidysenterisch wirkende Princip in den durch Alkohol ausziehbaren Substanzen enthalten, es wäre also dasjenige Präparat, welches möglichst emetinfrei ist und dabei die grösste Menge an alkohollöslichen Extractivstoffen besitzt, als das beste zu bezeichnen. Vergleichende Untersuchungen der emetinfreien Ipecacuanhasorten des Handels haben sehr grosse Unterschiede in dem Gehalt an Emetin und an alkohollöslichen Stoffen ergeben. Während eine gute Ipecacuanha 1,5 bis 2 % Emetin enthält, schwankte der Emetingehalt der sogenannten emetinfreien Ipecacuanha von Spuren bis zu 1,2 % und der Ge-

---

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 2) Therap. Monatsh. 1893, 558

halt an alkohollöslichen Extractivstoffen von 2,5 bis 11,3 %. Die Merck'sche Ipecacuanha deemetinisata lieferte neben Spuren von Emetin 10,3 % alkoholisches Extract.

Zur *Darstellung von emetinfreier Ipecacuanha als Mittel gegen Dysenterie* empfiehlt Bird[1]) folgendermaassen zu verfahren: Fein gepulverte Ipecacuanha wird mit einem Gemenge von Ammoniak und Chloroform ausgezogen, bis sie vollständig vom Alkaloïd (Emetin) befreit ist, dann wird der Chloroformauszug mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um ihm das Emetin zu entziehen. Nach Trennung von der sauren Flüssigkeit soll das Chloroform der extrahirten Ipecacuanha wieder zugefügt, damit gleichmässig gemischt und das Gemenge bei gelinder Wärme getrocknet werden.

Ueber den *Werth der nicht officinellen Theile der Ipecacuanha* berichtete David Hooper.[2]) Die Stengel und Blätter der echten Ipecacuanha besitzen einen recht bedeutenden Emetingehalt (Stengel 1,13 %, Blätter 1,45 %), doch weniger als die Wurzel (1,79 %), so dass die letztere durch jene wohl nicht verdrängt werden wird. Die Samen sind nach Flückiger frei von Alkaloïd.

Die Zahl der für die *Werthschätzung der Brechwurzel vorhandenen Methoden der Emetinbestimmung* ist eine sehr grosse, und dass das Suchen nach einer solchen Methode noch immer nicht aufgehört hat und in gewissen Zeiträumen neue Vorschläge hierfür die Fachblätter füllen, ist ein Beweis dafür, dass eine vollständig zufriedenstellende Methode noch nicht gefunden ist. So liegen augenblicklich wiederum mehrere diesen Gegenstand betreffende grössere Arbeiten vor, zunächst von G. Kottmayer, über welche bereits im Jahresber. 1892, 182 berichtet wurde. — Weiterhin hat C. C. Keller[3]) eine Methode zur Bestimmung des Emetins in der Ipecacuanha angegeben. Für das Ipecacuanha-Fluidextract gestaltet sich diese Methode wie folgt: 8 g Fluidextract werden in einem gewöhnlichen Mixturglase mit 8 g Wasser verdünnt, 32 g Chloroform und 48 g Aether zugesetzt und tüchtig geschüttelt. Hierauf setzt man 4 g Ammoniak zu und schüttelt während einer halben Stunde wiederholt kräftig um. Nachdem die Mischung sich getrennt hat, werden 50 g der Chloroformätherlösung abgegossen, oder besser, rasch durch ein trockenes Filter in ein tarirtes Kölbchen filtrirt und abdestillirt. Der firnissartige Rückstand wird zweimal mit je 5 bis 10 cc Aether behandelt; nach dem Ablassen der letzten Spuren des Aethers und Trocknen im Wasserbade kann das Emetin gewogen werden. Zur Titration löst man das Emetin durch Erwärmen in ca. 10 cc absoluten Alkohol, giebt Wasser bis zur bleibenden Trübung zu, dann 1—2 Tropfen Hämatoxylin und titrirt, nachdem die Mi-

---

1) Chemist and Drugg. 1893, 300. 2) Drugg. Circul. 1892; durch Pharm. Centralh. 1893, 135. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1892, 509.

schung eine violettrothe Färbung angenommen hat, mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure, bis die Färbung rein hellgelb geworden ist. — In mehreren Ipecacuanha-Fluidextracten, die nach etwas abweichenden Darstellungsweisen aus der nämlichen Droge (1 : 1) bereitet waren, wurde ein Emetingehalt festgestellt, der zwischen 2,54 und 2,59 % schwankte. Bei der Berechnung wurde für Emetin die Aequivalentzahl 254, d. h. 1 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure = 0,0254 g Emetin zu Grunde gelegt.

Zur Bestimmung des Emetins in der Ipecacuanhawurzel giebt der Verfasser folgende Methode an: Die zu verwendende Ipecacuanha muss höchst fein gepulvert und bei 90 bis 100° vollständig ausgetrocknet sein, da sogenanntes lufttrockenes Pulver 10 % Feuchtigkeit enthalten kann. Man giebt 10 g des trockenen Pulvers in ein trockenes Medicinglas von 150 cc Inhalt, fügt 40 g Chloroform und 60 g Aether hinzu und schüttelt während einiger Minuten gut durch. Setzt man nunmehr 10 g officineller Ammoniakflüssigkeit zu der Mischung, so fällt beim Umschütteln das vorher in der Flüssigkeit suspendirte Ipecacuanhapulver gleichsam in Form eines Niederschlages aus und das Emetin geht fast momentan in Lösung. Man schüttelt nun die Mischung während einer Stunde öfters kräftig um, giebt dann nochmals 5 g Ammoniak hinzu, wodurch sich die Ipecacuanha beim Schütteln zu einem Klumpen zusammenballt, während die Chloroformäthermischung vollständig klar wird. Fast das gesammte Quantum der Flüssigkeit 90—95 g, kann klar abgegossen werden. Man giebt 50 g der Lösung entsprechend 5 g Ipecacuanha in ein tarirtes Erlenmeyerkölbchen und destillirt Aether und Chloroform ab. Den Rückstand löst man zweimal in je 10 cc Aether, lässt den Aether wegkochen und entfernt die letzten Spuren durch Abblasen. Nach kurzem Trocknen im Wasserbade kann zur Wägung geschritten werden. Dann wird das Alkaloïd in der oben angegebenen Weise filtrirt. Es empfiehlt sich, die zur Verwendung gelangende Ipecacuanha vor dem Titriren durch Aether zu entfetten, indem man das getrocknete Ipecacuanha-Pulver auf einen Trichter schüttet, welcher mit Watte verstopft ist, und alsdann ca. 20 cc Aether aufgiesst. Der Verfasser gelangte zu dem Resultat, dass die Emetinbestimmung durch Wägung, im Vergleich zu derjenigen durch Titration ein Plus von durchschnittlich 0,0123 g für je 5 g Ipecacuanha ergiebt, welcher Umstand durch geringe Verunreinigungen des Emetins seine Erklärung findet. Der durch Titration gefundene Alkaloïdgehalt bewegte sich zwischen 2,438 (Carthagena) und 2,844 %, sodass die Forderung von 2,5 % Emetin in einer officinellen Ipecacuanha berechtigt sein dürfte. Das in der Ipecacuanha vorhandene Cholin beeinträchtigt das Verfahren nicht. Der Verfasser beabsichtigt demnächst eine vereinfachte Methode mitzutheilen.

Ueber die *Werthbestimmung der Ipecacuanha* berichtet auch

Arthur Meyer[1]) in einer ausführlichen Abhandlung. Nach der von ihm angegebenen Methode wird zunächst in einer gesonderten Probe des möglichst feinen Pulvers der Wassergehalt bestimmt. Derselbe betrug in einem gegebenen Falle 10,9 %. Es wurden daher 11,09 g der lufttrockenen Droge in einen 200 cc-Kolben gegeben, mit 50 cc Wasser und 5 cc Essigsäure von 1,060 übergossen und bei ca. 25 bis 30° zwei volle Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Es wurde die 200 cc-Flasche hierauf mit Wasser zur Marke aufgefüllt, die Masse gut durchgeschüttelt und dann filtrirt. Da man zum Auffüllen auf die 10 g trockenen Brechwurzelpulvers 193 cc Wasser braucht, so entsprechen 20 cc = 1,036 g Brechwurzelpulver. Zur Vorprüfung wurden zuerst 20 cc des Filtrates in einem Becherglase mit 5 cc Alkohol vom spec. Gew. 0,832 versetzt und so lange von dem Titerreagens[2]) zufliessen gelassen, als noch eine Zunahme der Trübung beobachtet werden konnte. Bei Zusatz von 9 cc des Reagens war dieser Punct erreicht. Es wurde hierauf die Tüpfelprobe angewendet und hierbei festgestellt, dass für 20 cc des Auszuges mindestens 16,6 cc des Reagens zur Ausfällung nöthig sind. Zur definitiven Bestimmung des Endpunctes der Reaction wurden in 5 Bechergläser je 20 cc des Auszuges und 5 cc Alkohol gegeben, zu dem Inhalte des ersten 16,8 cc des Reagens, zu dem des zweiten 17 cc, des dritten 17,2 cc, des vierten 17,4 cc, des fünften 17,6 cc hinzugesetzt. Nach vierstündigem Stehen wurden von dem Inhalt eines jeden je 4 cc abfiltrirt und durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen des Reagens geprüft, ob die Ausfällung eine vollkommene sei. 17,2 cc ergaben noch äusserst schwache Trübung; 17,4 cc keine Trübung, mehr. Zur Ausfällung des Emetins aus 20 cc des Auszugs waren also 17,3 cc des Reagens nöthig. Da 20 cc des Auszuges = 1,036 Brechwurzel, 1 cc des Reagens = 0,0011661 Emetin, 17,3 cc des Reagens = 0,020173 Emetin, 1,036 Brechwurzel = 0,020173 Emetin, so enthält die Wurzel 1,94 % Emetin. Verfasser hat auch vergleichende Versuche seiner Methode und der vorerwähnten Keller'schen unternommen, findet aber, dass die letztere höhere Werthe giebt. Meyer ist der Ansicht, dass nach allen vorliegenden Versuchen eine Ipecacuanhawurzel, die 1,6 % Emetin (nach der Meyer'schen Methode bestimmt) enthält, leicht beschafft werden kann. Anderenfalls liesse sich ein Pulver von 1,6 % Emetingehalt durch Mischen verschiedener Sorten leicht herstellen. Meyer hält es für zweckmässig, wenn in allen Apotheken nur Brechwurzeldroge von ungefähr 1,6 % Emetingehalt vorräthig wäre. Es liesse sich dies leicht folgendermaassen untersuchen: Man stellt in der oben angegebenen Weise mit verdünnter

1) Apoth. Ztg. 1893, 167 u. 178.

2) Als solches wendet Meyer $^1/_{200}$ normale Kaliumquecksilberjodidlösung von folgender Zusammensetzung an: 1,3546 $HgCl_2$, 4,98 KJ zu 1000 cc mit Wasser gelöst.

Essigsäure einen Auszug der Droge her und füllt in zwei Bechergläser je 20 cc dieses Auszuges und je 5 cc Alkohol. In das eine Becherglas giebt man dann noch 14 cc $^1/_{200}$ Kaliumquecksilberjodidlösung, in das andere 14,5 ccm desselben Reagens. Nach 4 Stunden filtrirt man von den Niederschlägen durch ein dreifaches Filter ab und prüft je 4 cc des Filtrats mit 1 bis 2 Tropfen des Reagens. Tritt noch Trübung der ersten Probe, aber keine Trübung der zweiten Probe ein, so ist das Pulver ungefähr 1,6 %ig.

Veranlasst durch eine Zusendung von Caesar und Loretz in Halle a. S. hat Arth. Meyer [1]) nach der von ihm veröffentlichten Methode das Holz der Radix Ipecacuanhae „Rio" und die oberirdische und unterirdische Achse (die Holzstengel der Drogisten) der Ipecacuanhapflanze durch Linz auf Alkaloïde untersuchen lassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind interessant und widersprechen der Anschauung, welche man bezüglich des Emetingehaltes dieser Drogentheile bisher hatte. Es zeigte sich nämlich, dass das selbstgepulverte Holz der besten Rio-Droge, also des Holzes der getrockneten Wurzel von Psychotria Ipecacuanha, in 100 Theilen bei 100° getrockneter Substanz 0,98 Theile Alkaloïd (als Emetin berechnet) enthielt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass aus der Rinde in das Holz der Wurzel bei langsamem Trocknen Emetin in verschiedener Menge eindringen kann, welches in der lebenden Rinde nicht vorhanden gewesen ist. — Attfield [2]) hat zu gleicher Zeit eine Untersuchung von Ipecacuanha-Wurzel und -Achsen vorgenommen. Er untersuchte zwei naturelle Drogen, die eine enthielt 65,7 % Wurzeln und 34,3 % Achsen, die andere 62,6 % Wurzeln und 37,4 % Achsen. In den Wurzeln fand er 1,327 und 1,252 % Emetin, in den Achsen 0,648 und 0,546 % Emetin. — Der reichliche Gehalt der jetzt in den Handel kommenden Droge an Achsen wird es mit sich bringen, dass dem Pulver der Droge, welches der Apotheker bezieht, wohl hier und da Achsenpulver beigemischt sein wird. Meyer macht, wenn es sich um den Nachweis dieser Elemente in Pulvern handeln sollte, auf seine Beschreibung der Anatomie der Achse von Psychotria Ipecacuanha aufmerksam. (Archiv d. Pharm. 1883, 21. Bd. 10. Heft).

Der von Attfield gefundene Gehalt an Alkaloïd scheint indessen nicht mit dem Gehalte von Emetin identificirt werden zu können, denn aus einer Arbeit von B. H. Paul und A. J. Cownley [3]) geht hervor, dass Emetin nicht das einzige Alkaloïd der Brechwurz ist, vielmehr das bei der Bestimmung erhaltene Alkaloïd ein Gemenge von zwei oder mehr verschiedenen Basen darstellt. Der grösste Theil des Alkaloïdgemenges wird von einer stark alkalisch reagirenden amorphen Base gebildet, deren Salze auf keine

1) Apoth. Ztg. 1893, 434. 2) Pharm. Journ. and Transact. 1893, 49. 3) Pharm. Journ. and Transact. 1893, 61; durch Pharm. Ztg. 1893, 547.

Weise zur Krystallisation zu bringen sind; daneben kommt ein anderes Alkaloïd vor, das aus Aetherlösung in seidenartigen Krystallen anschiesst, einen weit niedrigeren Schmelzpunct (90—98°) als Emetin besitzt und sich weit weniger leicht in Aether, Chloroform oder Benzin löst. Der Stamm der brasilianischen Ipecacuanha enthält das gleiche amorphe Alkaloïd wie die Wurzel und daneben findet sich ein deutlich krystallinisches Alkaloïd, das sich sehr wenig in Aether löst und aus dieser Lösung in citronengelben durchsichtigen Krystallen sich ausscheidet, deren Schmelzpunct über 100° C. liegt. Dieses Alkaloïd giebt ein amorphes neutrales Hydrochlorid und ein leicht zersetzliches Platinsalz. Dieses Alkaloïd ist im Verhältnisse zum amorphen Alkaloïde in weit grösseren Mengen in den Stielen vorhanden als in der Wurzel. Man kann aber die Stiele der Ipecacuanha nicht eher für gleichwerthig mit der Wurzel erklären, bis diese krystallinischen Alkaloïde von dem amorphen Alkaloïde getrennt und in reinem Zustande einer pharmakologischen Untersuchung unterzogen sind. Ein Unterschied des Alkaloïdgehaltes der echten Ipecacuanha aus Brasilien oder aus Neu-Granada (Carthagena-Ipecacuanha) findet nach Paul und Cownley nicht statt; aber es ist wahrscheinlich, dass das in letzterer neben dem amorphen Emetin vorhandene krystallisirende Alkaloïd von dem der brasilianischen Droge verschieden ist. Für die ungemischte Wurzel haben Paul und Cownley bei der Analyse von 8 verschiedenen Ipecacuanhas für den Alkaloïdgehalt Zahlen gefunden, die mit einer Ausnahme (1,95) über 2 % hinausgehen (im Durchschnitt 2,11), dagegen für Stammtheile 0,97, 1,02, 1,25 und 1,76 %. Die letzte Angabe bezieht sich übrigens auf eine mit viel Wurzelrinde gemischte Waare, was vermuthlich die Höhe der Ziffer erklärt.

Ende des Jahres 1893 machte C. C. Keller [1]) neue Mittheilungen über die *Bestimmung des Emetingehalts der Radix Ipecacuanhae.* Gelegentlich der Untersuchung verschiedener Handelssorten gemachte Beobachtungen haben zu einer Aenderung des vom Verfasser veröffentlichten Verfahrens geführt. Verfasser giebt zwei Modificationen des Verfahrens an, deren jede bestimmte Vorzüge besitzt, und welche beide in verhältnissmässig kurzer Zeit zum Ziele führen und gut übereinstimmende Resultate geben. Das Trocknen der Droge erfolgt am besten im Exsiccator über Schwefelsäure oder Aetzkalk; dass die Droge höchstfein gepulvert sei, ist nicht unbedingt erforderlich.

Methode A. 12 g Ipecacuanha werden mittels Aether entfettet, und zwar in einem Trichter oder noch besser im Extractionsrohre in folgender Weise: Ein 12 cm langes, 25 mm weites Glasrohr endigt in ein 7 mm weites, an der Spitze schräg abgeschnittenes Ausflussrohr von 5—6 cm Länge. Am oberen Ende ist das Rohr abgeschliffen, so dass es während der Extraction mit einer kleinen Glasplatte bedeckt werden kann, um das Ver-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1893, 470 u. 485.

dunsten des Aethers zu verhüten. Im engeren Theile wird ein kleiner Pfropf von entfetteter Baumwolle eingesetzt, hierauf das Drogenpulver eingefüllt und durch Aufstossen des Rohres und Pressen mit einem geeigneten Instrumente (Reagenzcylinder mit flachem Boden) gleichmässig eingedrückt, so dass keine grösseren Lufträume vorhanden sind. Nunmehr wird Aether aufgegossen. Da die Luft durch eine so leichte Flüssigkeit nur schwer nach unten verdrängt wird, ist es zweckmässig, das Abflussrohr mit einer geeigneten Saugvorrichtung in Verbindung zu setzen, bis die Flüssigkeit eben den Wattepfropfen erreicht; hierauf setzt man das Extractionsrohr auf ein Medicinglas von ca. 150 g Inhalt und lässt so lange Aether durchfliessen, bis 10 Tropfen, auf einem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Es wird dies erreicht sein, wenn ca. 100 cc Aether abgeflossen sind. Das Extractionsrohr wird nunmehr auf ein tarirtes trockenes Medicinglas von 200 g Inhalt gesetzt, das Wattebäuschchen in die Flasche hinuntergestossen und das Drogenpulver mit Aether in das Glas gespült, der Aether auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach 5 Minuten giebt man 10 cc Ammoniak (10 %) hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um, dann fügt man 10 cc Wasser hinzu und agitirt kräftig während 2 bis 3 Minuten. Von der klaren Lösung werden 100 g abgegossen, Aether und Chloroform abdestillirt, der Rückstand nach zweimaliger Behandlung mit kleinen Mengen Aether (zur Entfernung der letzten Antheile des Chloroforms) durch viertelstündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade getrocknet, gewogen und titrirt.

Methode B. 12 g Ipecacuanha werden — ohne vorherige Entfettung — in einem trockenen Glase von 200 cc Inhalt mit 90 g Aether und 30 g Chloroform wiederholt geschüttelt, nach 5 Minuten 10 cc Ammoniak, nach einer halben Stunde 10 cc Wasser zugesetzt und sodann 100 g der klaren Lösung abgegossen, welche man in einem Scheidetrichter dreimal mit 1 %ig. Salzsäure (25, 15 und 10 cc) ausschüttelt. Die saure, wässerige Alkaloïdlösung wird im Scheidetrichter mit überschüssigem Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 50 g einer Mischung von Chloroform (3 Th.) und Aether (2 Th.) ausgeschüttelt, diese Alkaloïdlösung durch ein kleines mit Aether benetztes Filter gegossen, aus einem tarirten Kölbchen abdestillirt, der Rückstand getrocknet, gewogen und titrirt. — Bei Methode A nimmt die Entfettung der Ipecacuanha ziemlich lange Zeit in Anspruch; die vollkommene Entfettung ist nothwendig, da sonst bei der Titration eine störende Trübung der Lösung eintritt. Die Methode A giebt stets um einige Milligramme höhere Resultate als Methode B, weil bei letzterer kleine Verluste nicht ganz zu vermeiden sind. Das Emetin wird bei dem letzteren Verfahren ausserordentlich rein erhalten. — Die Entfernung der letzten Antheile des Chloroforms aus dem Destillationsrückstande gelingt sicher, wenn man das chloroformhaltige Alkaloïd zuerst in 5 cc absolutem Alkohol

löst, diesen im Wasserbade abdunsten lässt und nun den Rückstand zweimal mit je 5 cc Aether behandelt und diesen gleichfalls wegkochen lässt. Zur Entfernung der schweren Aetherdämpfe wird am besten ein Luftstrom mittels eines kleinen Gummigebläses in das Kölbchen eingeführt; viertelstündiges Erhitzen im Wasserbade genügt dann stets, um das Alkaloïd völlig auszutrocknen. —

Die Einwände, welche u. A. von Th. Wimmel gegen die von Keller vorgeschlagene Art der Titration des Alkaloïds erhoben wurden, dahin gehend, dass man den Endpunct der Reaction nicht genau zu erkennen vermöge, gaben Keller Veranlassung, die von Wimmel benutzte Arthur Meyer'sche Methode der Titration mittels Kaliumquecksilberjodidlösung auf ihren Werth zu prüfen. Die lange Zeitdauer, welche die Herstellung des Ipecacuanhaauszuges erfordert bei diesem Verfahren, lässt dasselbe für die Praxis wenig geeignet erscheinen. Auch ergab die Feststellung des Titers des Meyer'schen Reagens ($^1/_{10}$ Normal-Kaliumquecksilberjodid) einige Schwierigkeiten und Verschiedenheiten im Vergleich zu den Angaben anderer Autoren, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht: 1 cc des Reagens entspricht nach A. Meyer 0,001535, nach Th. Wimmel 0,001613, nach Zinoffsky 0,001890, nach Keller 0,001984 g Emetin. Abgesehen davon, dass die Endreaction bei Verwendung von Meyer'schem Reagens als Fällungsmittel schwieriger und weit umständlicher festzustellen ist als bei der Titration mit Säure, spricht gegen die Brauchbarkeit der Dragendorff-Zinoffsky'schen bezw. A. Meyer'schen Methode noch der Umstand, dass durch Kaliumquecksilberjodid nicht nur Alkaloïde, sondern auch eine Reihe anderer Stoffe gefällt werden. Die von Beckurts eingeführte Titration mittels Normalsäure verdient daher ganz entschieden den Vorzug. Keller benutzt zu diesem Zwecke $^1/_{10}$ Normalsalzsäure und 1 %ig. alkoholische Hämatoxylinlösung als Indicator. Zur Erkennung der Endreaction gehört immerhin einige Uebung, indem die anfangs violettrothe Färbung durch orange in hellgelb übergeht; ist man im Zweifel, so setzt man 1—2 cc $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak hinzu und titrirt neuerdings mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure bis zur Grenze. Obwohl die Titration vorzuziehen ist, kann das Emetinhydrochlorid auch leicht direct rein dargestellt und gewogen werden; Verf. beschreibt eingehend, wie hierbei zu verfahren ist. —

Bei Untersuchung von 11 verschiedenen Ipecacuanhasorten erhielt nun Keller folgende Ergebnisse:

		Emetin gewogen	Emetin titrirt
No. 1a	Prima Rio Ipecacuanha von Caesar und Loretz	3,000 %	2,921 %
No. 1b		3,010 „	2,946 „
No. 2.	Pulv. rad. Ipec. sine ligno (Gehe & Co.)	2,790 „	2,692 „
No. 3.	Rio Ipecacuanha naturell (von Caesar u. Loretz)	2,063 „	2,057 „
No. 4.	Rio Ipecacuanha Ia nat. (von Caesar u. Loretz)	2,122 „	2,1082 „
No. 5.	Rio Ipecacuanha IIa nat., mit vielen holzigen Theilen und Stielen (von Caesar u. Loretz)	1,930 „	1,816 „

			Emetin gewogen	Emetin titrirt
No. 6.	Pulv. rad. Ipec., gewöhnl. gute Handelswaare	von Gebr. Blembel	2,730 %	2,641 %
No. 7.	Rio Ipecacuanha	von Gebr. Blembel	2,910 „	2,895 „
No. 8.	Carthag. Ipecacuanha	von Gebr. Blembel	2,950 „	2,921 „
No. 9.	Rio Ipecacuanha	von Caesar u. Loretz	2,840 „	2,717 „
No. 10.	Carthag. Ipecacuanha	von Caesar u. Loretz	2,050 „	2,032 „
	(No. 7—10 von Keller selbst gepulvert mit möglichster Entfernung des Holzkerns).			
No. 11.	Carthag. Ipecacuanha von Gebr. Blembel; schönes Aussehen, Farbe auffallend hell rothbraun.		1,610 „	1,575 „

Die schon früher gestellte Forderung, dass die Ipecacuanhawurzel einen Mindestgehalt von **2,5 % Emetin** enthalten soll, hält Keller auch heute für durchaus gerechtfertigt, möchte sogar die Grenze auf 2,6 % ansetzen; auch spricht Verfasser die Hoffnung aus, dass, nachdem nunmehr eine leicht ausführbare Methode der Emetinbestimmung bekannt geworden sei, die Pharmakopöen demnächst einen bestimmten Alkaloïdgehalt der Ipecacuanhawurzel fordern möchten. — Schliesslich hat Verfasser noch festzustellen versucht, ob der Holzkern der Brechwurzel werthlos ist, oder ob er, wie der Rindenkörper, einen erheblichen Emetingehalt aufzuweisen hat. Beste Rio und Carthagena Ipecacuanha wurde, ohne die sonst übliche vorherige Einweichung gepulvert und hierbei eine höchst sorgfältige Trennung von Rinde und Kern mit Zuhülfenahme der Lupe vorgenommen. Die Rinde der Rio Ipecacuanha ergab 2,908, das Holz 0,533, die Rinde der Carthagena Ipecacuanha 2,921, das Holz 0,650 % Emetingehalt. Nach diesem Befunde ist der Emetingehalt des Holzkerns zwar höher als gewöhnlich angenommen wird, beträgt aber immerhin nur $^1/_5$—$^1/_6$ desjenigen der Rinde. Die Vorschrift, dass beim Pulver der Ipecacuanha der Holzkern möglichst entfernt werden solle, erscheint darnach durchaus gerechtfertigt. Wird in einem Holzkern von Rad. Ipecacuanhae ein wesentlich höherer Emetingehalt gefunden als 0,5—0,6 %, so kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die Waare nass geworden, havarirt ist. —

Die Methode B ist einer ausgedehnten Anwendung zur Werthbestimmung alkaloïdhaltiger Drogen fähig; Verfasser wird hierüber demnächst des Weiteren berichten.

Oldenlandia umbellata Die *färbenden und anderen Bestandtheile der Chaywurzel* wurden von A. G. Perkin und J. J. Hummel[1]) untersucht. Die Wurzel der in Indien wachsenden Rubiacee wurde mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure extrahirt, und die nach Kochen des Extractes unter Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedene, gefärbte Masse wurde mit Toluol ausgekocht. Dabei blieb Chlororubin ungelöst, und wenn nun die Toluollösung mit heisser, verdünnter Natronlauge geschüttelt wurde, so liess sich aus der violettrothen, alkalischen Lösung

1) Journ. chem. Soc. 1893, 1.

durch Baryumhydrat Alizarin fällen, während aus dem Filtrate vom Alizarinbaryum durch Salzsäure vier Substanzen gefällt werden konnten, die sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol trennen liessen. Die am wenigsten lösliche dieser vier Substanzen erwies sich als ein Anthragalloldimethyläther $C_{16}H_{12}O_5$. Werden die alkoholischen Mutterlaugen des letzteren mit Ammoniak und heissem Barytwasser versetzt, so wird nur eine geringe Menge einer harzigen Substanz gefällt, aus der filtrirten Lösung aber werden durch Salzsäure zwei Körper ausgeschieden, erstens ein isomerer Anthragalloldimethyläther, zweitens ein in den alkoholischen und verdünnt-alkoholischen Mutterlaugen des Anthragallolmethyläthers bleibender Alizarinmonomethyläther. Dieselben Producte erhält man, wenn man die Chaywurzel statt mit schwefliger Säure mit heisser Alaunlösung extrahirt und im Uebrigen wie oben verfährt. Bei der Extraction mit heissem Kalkwasser wurde neben wenig Alizarin der eine Anthragalloldimethyläther und m-Hydroxyanthrachinon erhalten; bei der Extraction mit heissem absol. Alkohol ein bis 87—88° schmelzendes Wachs $(C_{10}H_{18}O)_n$, Rohrzucker, Ruberythrinsäure, Alizarin, die beiden oben genannten Anthragalloldimethyläther, Rubichlorsäure und m-Hydroxyanthrachinon.

Randia Dumetorum. Unter dem Namen *Fructus Gelaphal* sind die Früchte dieser ostindischen Rubiacee in den Handel gekommen und wurden als Krampfstillungsmittel von Sawyer (The Lancet 1891, p. 818), sowie als Emeticum und gegen Dysenterie in Europa einzuführen versucht. Sie enthalten Saponin und Baldriansäure. Wie Gehe & Co.[1]) mittheilen, sind diese Früchte hin und wieder gefragt gewesen, haben sich jedoch als Arzneimittel keinen Eingang verschaffen können. In Indien werden 2 bis 3 Früchte zerstossen und eine Viertelstunde mit ca. 100 g Wasser macerirt. Das Filtrat soll in etwa 10 Minuten Brechen erregen.

Rubia Sikkimensis. Nach Perkin und Hummel[2]) enthält die Wurzel von Rubia sikkimensis einen rothen Farbstoff, welcher von den Eingeborenen vielfach verwendet wird. Derselbe wird isolirt, indem man die Wurzel mit heisser Alaunlösung erschöpft, wodurch ein rother krystallinischer Körper erhalten wird. Derselbe ist kein einheitliches Product, denn er giebt sowohl die Reactionen des Purpurins, als auch diejenigen des Munjistins (aus Rubia munjista von Stenhouse dargestellt). Ausserdem wurde eine gelbe Krystallmasse isolirt, welche identisch mit dem Purpuroxanthin zu sein schien. Die in Rede stehende Wurzel unterscheidet sich hiernach kaum von der von Stenhouse untersuchten indischen Krappwurzel oder Munjitwurzel.

---

1) Frühjahrsber. 1893. 2) Journ. of Chem. Soc. 1893, 1157; durch Pharm. Ztg. 1893, 782.

Rutaceae.

Barosma. In einer Besprechung der *Buccoblätter* (feuilles de buchu) hebt Blanc[1]) hervor, dass bis jetzt als Bestandtheile aus denselben dargestellt sind: ein ätherisches Oel mit einem Siedepunct von 200—210°, linksdrehend, von dem Geruch des Pfefferminz- oder Bergamottöles. Dasselbe ist zu 1,6 % vorhanden und lässt bei niedriger Temperatur einen Kampher auskrystallisiren, welcher bei 85° schmilzt und bei 110° sublimirt. Aus den Blättern ist ferner erhalten worden ein dem Tragantschleim ähnlicher Körper, eine Substanz, welche an Quercitrin erinnert, Spuren von Salicylsäure und Diosmin. Das von Spica und Landerer dargestellte Diosmin ist krystallinisch und unlöslich in Wasser, während das Diosmin Brandes schleimig, amorph und in Wasser löslich ist. Flückiger hat die Salicylsäure und das Diosmin nicht auffinden können, so dass der Nachweis über das Vorhandensein dieser beiden Substanzen noch zu führen sein dürfte. — Der Verf. ist der Ansicht, dass die Buccoblätter in ihrer medicinischen Wirkung die Folia Uvae Ursi bei Weitem übertreffen. Die besten Präparate der Fol. Bucco sind diejenigen, welche den Verlust des ätherischen Oeles verhindern. Man giebt das Infusum der Blätter (60 : 750) in Dosen von 30—120 g 2 bis 3mal täglich, das amerikanische Fluidextract in Dosen von 4 g 3 bis 4mal täglich, die Tinctur zu 10 und 40 Tropfen.

Pilocarpus pennatifolius. Als *Substitution der Jaborandiblätter,* wie es scheint, in Liverpool auch als solche von Cocablättern (nicht von Sennesblättern, wie anfangs angegeben wurde), kamen Blätter vor, die sich als unpaarig gefiederte Blätter mit deutlich gefiedertem Blattstiele und von Oeldrüsen punctirter und an der Spitze ausgerandeter Spreite darstellen. Die Blattstructur ist der von Pilocarpus sehr ähnlich, so dass die Mittheilung von Thiselton Dyer[2]), dass es sich nach den von Stapf in Kew angestellten Untersuchungen um eine wirkliche Art von Pilocarpus handelt, nicht überraschen kann. Die Stammpflanze ist von Glazion in Brasilien gesammelt und wurde bisher der Gattung Xanthoxylon zugerechnet. Die Droge war übrigens schon 1887 unter der Bezeichnung Arruda brava dem Kewmuseum zugegangen mit der Bemerkung, dass sie ähnliche Wirkung wie Jaborandi habe, und damals mit Xanthoxylon Peckoltianum identificirt, wozu sie jedoch nach Stapf nicht gehört. Es wäre übrigens wohl der Mühe werth, sie auf ihre diaphoretische Wirkung zu untersuchen.

Aus dem botanischen Garten zu Cambridge erhielt E. M. Holmes[3]) eine *Pernambuco Jaborandi,* welche in mehreren Puncten von Pilocarpus pennatifolius Lem. abweicht, so dass der Verfasser eine neue Species: *Pilocarpus „Jaborandi“* n. sp. aufgestellt hat. Dieselbe zeichnet sich aus durch die leicht abfallenden rothgelben

1) Revue thérapeutique med.-chirurg. 1892 No. 16, 440. 2) Pharm. Journ. Transact. 1893, 421; durch Pharm. Ztg. 1894, 43. 3) Pharm. Journ. Trans. 1893, Nr. 1198, 1008.

Blüthen mit schlanken rothen Blüthenstielen. Die Carpellen sind weniger quadratisch, breiter und mehr convex als bei P. pennatifolius. Die Beschaffenheit der vierpaarigen, elliptischen, ganzrandigen, an der Basis ungleichen Blättchen, welche eine Länge von 10—15 cm und eine Breite von 2,5—5 cm erreichen, ist mehr lederartig und die Nervatur tritt auf der Oberseite mehr hervor. Da die Blätter der Pernambuco Jaborandi alkaloïdreicher sind als diejenigen der Paraguay-Jaborandi, so sollten nur die ersteren medicinisch verwendet werden.

Toddalea aculeata. Die Wurzelrinde dieser Pflanze ist als Jean-Lopez-Wurzel in Indien bekannt und soll als Antipyreticum, Diaphoreticum, Tonicum etc. mit Erfolg Verwendung finden. Sie wird in Form von Abkochungen, Tinctur, wässrigem Extract oder in Pulverform verabreicht. Die Abkochung wird aus 100 g Wurzelrinde auf 0,5 Liter Wasser unter Einkochen bis auf 300 g bereitet. Die Tinctur wird 1 : 3 mit Spir. dilut. dargestellt.

Die Droge besteht nach Mittheilungen von J. Jankowski[1]) aus 5—12 cm langen und 2—3 mm dicken, mehr oder weniger gebogenen Stücken, die sehr oft mit Falten versehen sind und eine korkartige, gelbliche Epidermis besitzen. Die Rinde hat im frischen Zustande einen citronenähnlichen Geruch und einen bitteren Geschmack. Als Substitut wird Berberis asiatica genannt. Die antipyretische Wirkung der Droge soll derjenigen des Chinins gleichkommen.

Salicaceae.

Salix tetrasperma ist ein indischer Baum, dessen Blätter sich im Beginne der heissen Jahreszeit häufig mit einer Sirupschicht bedecken, die zu dünnen weissen Platten von Zucker oder Manna eintrocknet. Da indess nur ein Theil der Bäume diese Erscheinung zeigt, steht sie aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Einwirkung vor Insectenstichen im Zusammenhange. Aehnliche Exsudationen liefern übrigens auch einige andere Salixarten, z. B. Salix fragilis in Persien, S. chilensis in Chile und eine Art im Pendschab. Die Ausschwitzung von Salix tetrasperma löst sich in 2 Th. Wasser, giebt einen schwachen Niederschlag mit Bleiacetat, schmilzt bei etwa 150 ° und enthält 10 % einer reducirenden Zuckerart. Aehnliche Resultate hat übrigens auch die Analyse der persischen Salixmanna gegeben [2]).

Sapotaceae.

P. Oesterle [3]) hat die *Guttapercha einer pharmakognostischen und chemischen Untersuchung* unterzogen. Die Resultate der letzteren sind kurz folgende: 1. Guttapercha besteht aus den Körpern Gutta, Alban und Fluavil, daneben enthält sie einen sehr unbeständigen, in seinen physikalischen Eigenschaften der Gutta

---

1) Rundschau 1892, 587. 2) durch Pharm. Ztg. 1893, 548. 3) Arch. Pharm. 1892, S. 641.

ähnlichen Körper, das Guttan. Das Vorkommen von Gerbstoffen, Salzen und zuckerähnlichen Substanzen in der Guttapercha ist leicht erklärlich; flüchtiges Oel und Pflanzensäuren konnten nicht nachgewiesen werden. 2. Die Gutta ist ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})n$ und schmilzt bei 53°. Brom wird unter Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen, doch konnte ein wohlcharakterisirtes bromsubstituirtes Derivat nicht gefasst werden. Luft und Licht verändern die reine Gutta nach einiger Zeit. 3. Dem Alban kommt die Formel $C_{40}H_{64}O_2$ zu. Der Schmelzpunkt liegt bei 195°. Durch Destillation mit Phosphorpentasulfid kann ein schwefelhaltiges Oel gewonnen werden; Salpetersäure liefert einen stickstoffhaltigen Körper. Auch das bei Einwirkung von Brom entstehende Bromsubstitutionsproduct konnte nicht näher charakterisirt werden. Die Destillation mit Zinkstaub liefert flüssige Kohlenwasserstoffe, auf welche rauchende Salpetersäure unter Bildung angenehm nach Blumen bez. Moschus riechender Körper einwirkt. Mit alkoholischem Kali 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, geht der Körper in einen Kohlenwasserstoff, das Alban, über. 4. Das Fluavil ist gelb, amorph, besitzt die Formel $(C_{10}H_{16}O)n$ und schmilzt zwischen 82 bis 85°. 5. Das Guttan wurde in Gestalt eines fadigen Körpers erhalten. Löst man die mit Wasser und nachfolgend mit Alkohol ausgezogene Guttapercha in Chloroform und versetzt das Filtrat mit starkem Alkohol, so entsteht neben einem fadigen Niederschlag von graubrauner Farbe eine milchige Trübung. Der fadige Körper, welcher nach den Angaben der Autoren als Gutta anzusprechen ist, wurde, um alles Fluavil und Alban zu entfernen, am Rückflusskühler mit Alkohol ausgekocht, getrocknet, in Chloroform gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Bei 20maliger Wiederholung dieses Verfahrens war der Körper aschefrei und weiss. Der fadige Körper, welcher zwar in vielen Eigenschaften mit der von den Autoren beschriebenen „Gutta“ übereinstimmt, aber sich doch nicht als Gutta (wenn man hierunter den Kohlenwasserstoff versteht) erwies, wurde vom Verfasser als „Guttan“ bezeichnet. Dieser Körper ist sehr unbeständig. Die abweichenden Angaben der Autoren über die Gutta finden vielleicht eine Erklärung dadurch, dass ihre Gutta in Folge eines Gehaltes an Guttan andere Eigenschaften aufwies, und die ausserordentlich grosse Unbeständigkeit der Gutta auf diesen Gehalt an Guttan zurückzuführen ist. 6. Was nun den Werth einer Guttapercha betrifft, so wird derselbe durch den grösseren Gehalt an Gutta bedingt, da letztere im Allgemeinen die charakteristischen Eigenschaften der Guttapercha, d. h. Dehnbarkeit, Elasticität und das Vermögen besitzt, bei Temperaturerhöhung plastisch zu werden. Alban scheint die guten Eigenschaften der Guttapercha nicht zu beeinträchtigen, ist vielleicht sogar für eine gute Handelswaare nothwendig. Dass aber das Fluavil, sobald es in beträchtlicher Menge auftritt, den Werth der Guttapercha herabzusetzen geeignet ist, kann als sicher gelten. 7. Gegen chemische Agentien sind

sämmtliche Bestandtheile der Guttapercha sehr widerstandsfähig. Diese werthvolle Eigenthümlichkeit wird aber dadurch beeinträchtigt, dass Luft und Licht die Guttapercha verändern, und zwar sind es die Gutta und das Guttan, welche Veränderungen unterliegen. Auch electrische Einflüsse scheinen ähnliche Umsetzungen hervorzurufen.

Vermischung von Guttapercha mit Kautschuk. Durch die Preiserhöhung, welche die Guttapercha in letzter Zeit stetig erleidet, ist deren Anwendung für viele Zwecke fast unmöglich geworden. Es sind nun schon viele Versuche gemacht worden, die in ihren Eigenschaften so ähnlichen Stoffe Guttapercha und Kautschuk miteinander zu vermengen, doch schlugen alle Bemühungen fehl, weil es kein Mittel gab, in welchem beide Stoffe gleichzeitig löslich oder doch weich zu machen sind, um so eine Vermengung derselben zu einer homogenen gleichartigen Masse zu ermöglichen. Neuerdings will nun Hutchinson[1]) in Glasgow das fehlende Bindemittel gefunden haben, so dass auf diese Weise eine viel billigere, aber in ihren Eigenschaften noch werthvollere Composition wie die reine Gutta erhalten wird, die vor Allem durch den Gummi-Zusatz, nur in geringem Grade, eigene Elasticität in bedeutend erhöhtem Grade besitzt.

Während die Beschwerung der *Guttapercha* mit Rindenstückchen und selbst Steinen wenigstens nur einen Gewichtsverlust darstellt, wird durch den oft beliebten Zusatz angeblich „guttaperchaartiger" Stoffe, welche wesentlich aus Wachs und Harz bestehen, direct die Qualität verschlechtert, wie Th. Waage[2]) gelegentlich eines Vortrages richtig bemerkte.

Scrofulariaceae.

Zur *Pharmakologie der Digitalis* lieferte v. Aubel[3]) einen Beitrag.

Biologische Studien an der Gattung Lathraea hat E. Heinricher[4]) angestellt. Eine genaue Untersuchung der Wurzeln zweier Lathraea-Arten (L. Clandestina und L. Sqammaria) führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Haustorialfortsätze beider Arten vermögen activ in den Holzkörper der Wirthswurzeln einzudringen und dort arge Unregelmässigkeiten im Holzzuwachs, in der Bildung und Abgrenzung der Jahresringe hervorzurufen. 2. Der Haustorialfortsatz bleibt bei Lathraea Clandestina eine mehr abgeschlossene Gewebemasse, welche wie eingekeilt in der Wirthswurzel liegt und sich nur in mehrzellige lappige Theile zu gliedern vermag. Bei Lathraea Squamaria hingegen findet sich häufig eine Auflösung des Haustorialfortsatzes in einzelne millimeterweite Strecken durchwachsende Schläuche, wodurch ähnliche Erscheinungen hervorgerufen werden, wie sie die pinselartig sich

---

1) durch Apoth.-Ztg. 1893, 487. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 3) Journ. de Pharm. et de Chem. 1893. T. XXVIII, 23. 4) Ber. d. deutsch. Bot. Ges. 1893, XI, 1.

ausbreitenden Enden der Haustorialfortsätze bei den Cuscuta-Arten bieten. 3. Die gelblichen, geflossenen Massen, welche den Haustorialfortsatz stellenweise umgeben und welche schon Solms-Laubach beschrieb, geben die Reactionen verholzter Zellwände und stammen wohl von verflüssigten Zellmembranen der Wirthswurzeln her. — Lathraea Squamaria bildet in grosser Menge kleistogame Blüthen, welche unterirdisch bleiben und Samen zur Reife bringen. Von den ausgesprochen kleistogamen Blüthen führen alle Uebergänge, welche aber stets an unterirdisch verharrenden Sprossen sich finden, hinüber zu den bekannten oberirdischen Blüthen der Pflanze.

Silenaceae.

Ueber das *Wachsthum der Pollenschläuche in den Narbenpapillen der Silenaceen;* von Karl Müller [1]).

Solanaceae.

Atropa Belladonna ist, wie Carl Bauer [2]) mittheilt, häufig mit *Scopolia carniolica,* einer im südlichen Mitteleuropa einheimischen Solanacee, verwechselt worden. Die Unterscheidungsmerkmale sind folgende: Bei Atropa Belladonna ist der Kelch der Blüthe 5spaltig mit breiten Zipfeln, bei der Fruchtreife kaum vergrössert, die Frucht eine saftige Beere, in welcher sich kleine grübige Samen finden. Bei Scopolia carniolica ist der Kelch der Blüthe glockig, 5zähnig, bei der Fruchtreife bedeutend vergrössert, die Frucht eine mit Deckel aufspringende, vom vergrösserten Kelch vollständig eingehüllte Kapsel. Die Samen sind höckerig.

Von *Capsicumarten* wird auf Zanzibar Capsicum frutescens besonders im östlichen Theile, ausserdem auch eine Art mit grösseren rothen und gelben Früchten cultivirt [3]).

Datura Stramonium. Ueber den *relativen Alkaloïdgehalt der verschiedenen Theile von Datura Stramonium* liegt eine Studie von Alfred Dohme [4]) vor. Es wurden Blätter, Samen, Stengel und Wurzeln von Pflanzen aus der Gegend von Baltimore und aus den Monaten Juli und August theils frisch, theils sorgsam getrocknet und gepulvert untersucht. Es ergab sich dabei, dass die Stengel relativ viel Alkaloïd lieferten; die Blätter enthielten mehr als die Wurzeln. In den getrockneten Blättern war eine etwas geringere Menge Alkaloïd nachzuweisen. Bei Untersuchung getrockneter Blätter von Hyoscyamus niger aus Ungarn, die im Juni gesammelt waren, enthielten die Stengel kein Alkaloïd und die Wurzeln nur 0,017 %. Die Blätter gaben 0,173 % Alkaloïd. Diese Angaben stimmen zu dem Resultate früherer Untersuchungen von Schoonbrodt, dass die Blätter des Bilsenkrautes im Juni weniger Alkaloïd enthalten als in anderen Monaten. Die für den Alkaloïd-

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 266. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1893, 133. 3) durch Pharm. Ztg. 1893, 337. 4) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 479; durch Pharm. Ztg. 1893, 782.

gehalt von Datura Stramonium erhaltenen Zahlen sind anderen Angaben gegenüber recht hoch. Für die Stiele ergab sich durchschnittlich 0,91, für die Blätter 0,87, für die Wurzeln 0,68 und für die Samen 0,58.

Aus den Samen von *Datura Stramonium* erhielt E. Gérard[1]) durch Extraction mit Petroläther 25 % eines *fetten Oeles* von gelblichgrüner Farbe. Verseift man dasselbe mit alkoholischer Natronlauge und fällt die höheren Fettsäuren mit Bleiessig, so kann man durch Extraction des getrockneten Niederschlages mit viel Aether die Bleisalze der Oelsäure und Leinölsäure von denen der anderen Säuren trennen. In dem Rückstande werden die Bleisalze zersetzt, und die freien Säuren aus Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholte fractionirte Fällung der Säuren aus alkoholischer Lösung vermittelst Baryumacetat (nach Heintz) lässt sich aus dem Gemische die *Daturinsäure* isoliren; weisse Nadeln bei 55,5 ° schmelzend, von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$. Die Säure ist demnach isomer der Margarinsäure, welche früher fälschlich als regelmässiger Bestandtheil der Fette angesehen wurde; die Daturinsäure unterscheidet sich von der synthetisch dargestellten Margarinsäure durch den um 4,4° niedrigeren Schmelzpunct. Verfasser beschreibt die Kalium-, Natrium-, Baryum-, Zink-, Magnesium-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze der Daturinsäure, ferner den Aethyl- und Methylester, sowie das Keton, „Daturon $C_{33}H_{66}O$“ genannt. Die Daturinsäure und das Daturon nehmen leicht ein Atom Brom an Stelle eines Wasserstoffatoms auf.

Solanum Carolinense. Eingehende Untersuchungen dieser in Nordamerika einheimischen Giftpflanze sind von Krauss (s. Jahresber. 1890, 773, 1891, 176) veröffentlicht worden und haben ergeben, dass Solanin und Solanidin die wirksamen Bestandtheile darstellen. Zufällig machte J. L. Napier[2]) die Beobachtung, dass alle Theile der Pflanze bei einer grossen Anzahl epileptischer Kranken mit Erfolg angewendet werden können. Zwanzig Tropfen einer starken alkoholischen Tinctur erweisen sich bereits als sehr wirksam; die Dosis konnte indessen noch bedeutend verstärkt werden. Eine grosse Anzahl epileptischer Erkrankungen glaubt der Verf. durch Solanum carolinense vollständig heilen zu können. Schädliche Wirkungen sind bei längerem Gebrauch nicht hervorgetreten.

Auch bei Veitstanz scheint das Mittel von Erfolg zu sein.

Sterculiaceae.

Sterculia acuminata. In den Handel kommen so abweichend gestaltete *Kolanüsse,* dass man schon jetzt mit Sicherheit annehmen kann, dass *Sterculia acuminata* nicht die einzige Stammpflanze ist, zumal bereits mehrere Kolaarten aufgefunden wurden. Verschimmelte Waare sollte wiederum nicht verwendet werden.

---

1) Annales de Chimie et de physique 1892, tome XXVII, 549—566.
2) Pacific Record 1893, Vol. 7, No. 12, 373.

Die sog. bitteren oder männlichen Kolanüsse wurden von Th. Waage[1]) bisher in den Importen nicht entdeckt.

Eine *Substitution der Kolanüsse* ist aus der Sierra Leone, als „frische Kolanüsse" bezeichnet, in den Handel gelangt. Die fraglichen Samen, welche von den echten Kolanüssen durchaus verschieden sind, werden von zwei geraden und einer gewölbten Fläche begrenzt, sind etwa 4 cm lang, 3 cm dick, von mattbrauner Farbe und mit einem locker aufsitzenden, etwas zertheilten Ueberzug versehen. Auf Quer- und Längsschnitten durch die Samen sieht man von einer Differencirung des Embryos keine Spur, vielmehr besteht der ganze Körper aus einer gleichmässigen nach aussen ziemlich lebhaft roth gefärbten Masse, in der eine ganz feine bräunliche Zone verläuft. Eine Vergleichung mit den bisher als Substitutionen der Kolanüsse aufgetauchten Samen zeigt bald, dass wir es mit den Samen von Pentadesma butyracea Don., den Kanyanüssen, zu thun haben. Man nimmt an, dass der ganze undifferencirte Embryo von der colossalen Radicula gebildet wird. Er enthält kein Coffeïn, ist daher nicht im Stande, die Kola irgendwie zu vertreten. Wahrscheinlich ist die Substitution nur dadurch zu Stande gekommen, weil der Same im Innern im frischen Zustande eine lebhafte rothe Farbe zeigt, die an den meisten Formen der Kola, wenn sie frisch ist, so sehr geschätzt wird. — Der Same liefert eine bedeutende Menge Fett, die Kanyabutter oder Sierra Leonebutter. Sie ist weisslich gelb, unter dem Mikroskop krystallinisch, erweicht bei 30° und ist bei 40° geschmolzen. Das Fett besteht aus 18,35 % Oelsäure und 81,65 % Stearinsäure. Ueber den anatomischen Bau ist zu bemerken, dass die dem Samen aufsitzende, lockere Hülle, welche von starken Gefässbündeln durchzogen wird, wahrscheinlich als ein Arillus anzusehen ist. Das Gewebe des Samens besteht aus gleichmässigen Zellen, eine besonders differencirte Samenschale ist nicht zu unterscheiden. Die eingangs erwähnte bräunliche Zone besteht aus Gruppen sehr viel kleinerer, in der Richtung der Längsachse des Samens gestreckter Zellen, von denen eine oder zwei der innersten mit Phlorogiucin und Salzsäure roth werden. Man überzeugt sich auf Längsschnitten, dass sie von Tüpfelgefässen gebildet werden. Die Zellen des Parenchyms enthalten neben krystallinischem Fett zahlreiche Aleuronkörner mit winzigen Globoïden[2]).

Styraceae.

Styrax Benzoin Dryander. Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung hat Fr. Lüdy[3]) angestellt. Tschirch machte auf Java, wo eine grosse Plantage von Benzoëbäumen angelegt ist, die höchst interessante Beobachtung, dass dieselben weder Secretbehälter, noch irgend ein Secret enthalten, und dass sowohl

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 2) Chem. Ztg. 1893, 1209. 3) Arch. d. Pharm. 1893, 43.

Blätter, Blüthen, Rinde, als Holz des gesammten Baumes vollständig geruchlos sind; erst bei Verwundung desselben fliesst nach einiger Zeit das wohlriechende Benzoëharz aus, das als ein pathologisches Product der Verletzung anzusehen ist. Bis jetzt war wohl eine pathologische Vermehrung der Harzsecretion bei Verwundungen secretreicher Bäume bekannt, aber man war von keinem Falle unterrichtet, wo die Verwundung das Harzsecret erzeugt. Nach der Verwundung bilden sich bei den Benzoëbäumen in der Rinde lysigene Höhlen unregelmässiger Gestalt.

Da die Rinde des noch nicht verwundeten Baumes vollständig geruch- und geschmacklos ist und ihr jegliche Secretbehälter fehlen, so muss folgerichtig in derselben ein Körper enthalten sein, aus welchem bei der Verwundung des Baumes das austretende Benzoëharz entsteht. Diese Frage zu studiren, bildete den einen Theil der Aufgabe des Verfassers; derselbe erhielt von Tschirch auf Java gesammeltes Rindenmaterial, welche Rinde von jungen Stämmen von sicher bestimmten Styrax Benzoin Dryander stammte, und zwar von Bäumen, die noch nie angeritzt waren und in Folge dessen noch nicht geharzt hatten.

Eine Untersuchung dieser Rinde setzte aber eine genaue Kenntniss der in der Sumatrabenzoë enthaltenen Körper voraus. Die Angaben über die Zusammensetzung der Sumatrabenzoë, die von den Lehrbüchern sowohl, als von der Literatur angegeben werden, sind so verschieden und unzuverlässig, da Siam- und Sumatrabenzoë verwechselt und häufig nicht namentlich unterschieden wurden, dass eine genaue Untersuchung von Sumatrabenzoë unbedingt nothwendig war. In der Sumatrabenzoë ist bis jetzt als sicher nachgewiesen zu betrachten: 14 bis 18 % Benzoësäure, neben varriienden Mengen von Zimtsäure, wenig Styrol und 3 % Harze, α-, β- und γ-Benzoresine genannt. Lüdy fand nun Folgendes: Die Sumatrabenzoë ist in Aether löslich (in vielen Lehrbüchern fälschlich als darin nicht löslich angeführt) und giebt damit gereinigt einen Aschengehalt von 0,1 %; sie enthält freie Benzoësäure und Styrol, ferner: 1. Spuren von Benzaldehyd $C_6H_5 . COH$, 2. Spuren von Benzol C_6H_6, 3. circa 1 ‰ Vanillin $C_8H_8O_3$, 4. circa 1 % Zimtsäurephenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2$, 5. circa 2 bis 3 % Styracin (Zimtsäurezimtester), 6. ein Gemisch von wenig Zimtsäurebenzoresinolester mit viel Zimtsäureresinotannolester; dieses Gemisch bildet den Hauptbestandtheil der Benzoë. Die untersuchte Handelsbenzoë enthielt 14 bis 17 % holzige Verunreinigungen. Neben freier Benzoësäure kommt in der Sumatrabenzoë auch freie Zimtsäure vor, jedoch in geringer Menge; weitaus der grösste Theil ist als Ester gebunden. Durch Verseifen des Gemisches von Zimtsäurebenzoresinolester und Zimtsäureresinotannolester resultiren neben Zimtsäure die beiden von Lüdy benannten Alkohole: das weisse krystallisirende „Benzoresinol„ $C_{16}H_{26}O_2$ (womit eine Raoult'sche Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt wurde) und das amorphe braune „Resinotannol„ $C_{18}H_{20}O_4$. Von diesen wurden nachstehende Derivate dargestellt

und untersucht: I. Benzoresinolderivate. a) Die in weissen Nadeln krystallisirende Benzoresinolkaliumverbindung, b) der in weissen Nadeln krystallisirende Monomethyläther $C_{16}H_{25}O_2.CH_3$, c) der in weissen Nadeln krystallisirende Monoäthyläther $C_{16}H_{25}O_2.C_2H_5$, d) der in weissen Nadeln krystallisirende Isobutyläther $C_{16}H_{25}O_2.C_4H_9$. Durch Behandeln von Benzoresinol mit concentrirter Salpetersäure resultirte ein stickstofffreies amorphes Oxydationsproduct. Acetylirungs- und Benzoylirungsversuche verliefen negativ, ebenso die Einwirkung von Hydroxylamin; Brom lieferte amorphe bromirte Derivate. II. Resinotannolderivate. a) Die amorphe braune Resinotannolkaliumverbindung $C_{18}H_{19}O_4K + H_2O$, b) der amorphe braune Monoäthyläther $C_{18}H_{19}O_4.C_2H_5$. Durch Behandlung des Resinotannol mit concentrirter Salpetersäure resultirte glatt Pikrinsäure. Mit verdünnter Salpetersäure tritt sowohl Oxydation als Nitrirung ein; das erhaltene Oxydationsproduct ist phlobaphenähnlich. Brom liefert amorphe, stark bromhaltige Derivate. Reductionsversuche führten das Resinotannol in einen weissen Körper über, der aber wegen seiner leichten Oxydirbarkeit nicht näher untersucht werden konnte. Schmelzendes Kali zerlegte das Resinotannol in Buttersäure, Phenol und Protocatechusäure. Die von den früheren Autoren angeführten Harze der Benzoë, welche in α-, β- und γ-Benzoresine getrennt wurden, erwiesen sich als ein Gemisch von wenig verseiftem mit stärker verseiftem Zimtsäurebenzoresinol- und Zimtsäureresinotannolester. Die Rinde von noch nicht angeschnittenen Bäumen von Styrax Benzoin Dryander enthält neben Spuren von Wachs, wenig Phloroglucin und Zucker in grosser Menge eine Gerbsäure, die sehr leicht durch Oxydation in ihr Phlobaphen, das „Benzophlobaphen" übergeht, welches auf die Formel $C_{51}H_{50}O_{21}$ stimmt. Da in der unverletzten Rinde sich keine Secretbehälter und keine Secrete vorfinden, dagegen Gerbstoff in grosser Menge, besonders in den Rindenstrahlen vorkommt, da ferner in der Benzoë in grosser Menge ein Alkohol, das Resinotannol, welches sich wie ein Gerbstoff verhält, enthalten ist, da endlich die Harzbildung ihren Anfang in den Rindenstrahlen nimmt, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Benzoë aus dem Gerbstoffe der Rinde entsteht, sich unter rückschreitender Metamorphose der Zellmembranen vermehrt und sich dann in lysigenen Räumen befindet; wachsen diese Räume stark an, so bilden sie Harzgallen.

Auch die *Siambenzoë* hat Fr. Lüdy[1]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Die Stammpflanze der Siambenzoë ist nicht bekannt, da man bis heute noch nicht in den Besitz von Blüthen und Früchten des Siambenzoëbaumes gelangt ist. Die in Aether sich lösenden Siambenzoësorten hinterliessen 1,6 bis 3,3 % holzige Rückstände. Während bei der Sumatrabenzoë 4—4½ % einer öligen Flüssigkeit erhalten wurden, die sich als ein Gemisch

1) Pharm. Centralh. 1893, 443.

von Zimtsäurephenylpropylester und Styracin mit wenig Benzaldehyd, Styrol und Benzol erwies, resultirte bei der Siambenzoë nur 0,3 bis 0,8 eines ähnlichen dickflüssigen aromatisch riechenden Oeles, das kein Styracin enthielt. Beim Fractioniren zersetzte sich das Oel. Ein Theil dieses Oeles mit Kali und Kaliumpermanganat erwärmt, entwickelte einen deutlichen Benzaldehydgeruch. Nach dem Verseifen mit Kali und Sättigen mit Salzsäure krystallisirten nach dem Erkalten weisse Nadeln aus, die sich als Benzoësäure erwiesen. Da das wohlriechende Oel deutliche Benzaldehydreaction gab, weder Zimtsäure noch irgend ein Zimtester darin vorhanden sein konnte, so wäre es möglich, dass Spuren von Benzylalkohol oder Zimtalkohol in dem flüssigen Ester vorhanden sind, welche mit Kaliumpermanganat erwärmt, ebenfalls Benzaldehyd entwickeln. Die ölige Flüssigkeit besteht also aus einem Benzoësäureester, dessen Alkohol aber nicht zu ermitteln war. Das schon von Jannasch und Rump nachgewiesene Vanillin wurde auch von Lüdy durch saure Natriumsulfitlauge isolirt und durch Sublimation zwischen Uhrgläsern gereinigt, und zwar enthielt die untersuchte Siambenzoë 1,5‰ Vanillin. Da ausser in der Sumatra- und Siambenzoë auch im Tolu- und Perubalsam Vanillin nachgewiesen wurde, so war zu vermuthen, dass bei diesen Secreten das Vanillin aus dem im Cambialsaft enthaltenen Coniferin entsteht, und schien es von Interesse zu sein, den im Handel vorkommenden Terpentin ebenfalls auf einen Gehalt an Coniferin oder bereits daraus entstandenem Vanillin zu prüfen; da Tiemann und Haarmann aus dem durch Abschaben von frisch gefällten und entrindeten Nadelhölzern gewonnenen Cambialsaft das Coniferin darstellten und dieses Glykosid durch Spaltung und Oxydation leicht in Vanillin überführen konnten, so war anzunehmen, dass auch in dem durch Verwunden der Bäume ausfliessenden Terpentin Vanillin oder doch wenigstens sein vermuthliches Ausgangsproduct, das Coniferin, enthalten sei. Da jedoch alle Versuche negativ verliefen, d. h. weder in Terebinthina veneta noch in Terebinthina communis Vanillin oder Coniferin nachzuweisen war, so ist es höchst wahrscheinlich, dass das in den verschiedenen oben angeführten Drogen sich vorfindende Vanillin nicht aus dem Cambialsaft der Bäume sich bildet, sondern anderswoher stammen muss. — Das Harz, welches weitaus den grössten Theil der Siambenzoë ausmacht, ist analog dem „Harz“ der Sumatrabenzoë ein Ester, nur ist es hier nicht wie dort ein Zimtsäureester, sondern ein Benzoësäureester, und zwar ein Gemisch von viel Benzoësäureresinotannolester mit wenig Benzoësäurebenzoresinolester. Der eine Alkohol, das weisse Benzoresinol, stimmt auf die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ und stimmen sämmtliche Eigenschaften, sowohl Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreactionen mit concentrirter H_2SO_4, als auch das Absorptionsspectrum vollständig mit dem Benzoresinol der Sumatrabenzoë überein. Es gelang Lüdy, dasselbe aus Aceton in langen zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt zu erhalten, was nachträglich auch mit dem aus der Sumatrabenzoë isolirten

Benzoresinol, grosser Winterkälte ausgesetzt, gelang. Der andere Alkohol, das Siaresinotannol, ist ein amorphes braunes Pulver, dessen Löslichkeitsverhältnisse mit denjenigen des Resinotannols analog sind; es giebt Gerbstoffreaction, ebenso verhält es sich ähnlich gegen concentrirte Schwefelsäure. Einzig das Absorptionsspectrum zeigt eine ganz kleine Abweichung von demjenigen des Resinotannols der Sumatrabenzoë und differirt auch bei der Verbrennung der Kohlenstoffgehalt um 2 %. Aus 9 Analysen mit Material, welches nach zwei verschiedenen Methoden gereinigt worden war, berechnete Verf. die Formel auf $C_{12}H_{14}O_3$. Behufs Bestimmung der aus dem Harzester (Gemisch von Benzoësäurebenzoresinolester und Benzoësäuresiaresinotannolester) resultirenden Benzoësäure machte Lüdy eine quantitative Verseifung und fand, dass das „Harz", welches den weitaus grössten Theil der Siambenzoë bildet, besteht aus 38,2 % Benzoësäure, 5,1 % Benzoresinol, 56,7 % Siaresinotannol. Ausser der als Ester gebundenen Benzoësäure enthält die Siambenzoë auch noch freie Benzoësäure. Die Siaresinotannolkalium-Verbindung stimmt auf die Formel $C_{12}H_{13}O_3K + H_2O$, die Acetyl-Siaresinotannolverbindung, welche durch Erhitzen des Siaresinotannols mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr dargestellt wurde, auf $C_{12}H_{13}O_3 . CH_3 . CO$, also eine Monoacetylverbindung; sie ist hellgelb gefärbt und löste sich abweichend von Siaresinotannol nur noch spurenweise in Aethylalkohol, leicht dagegen in Chloroform, Benzol und Toluol. Concentrirte Salpetersäure führt das Siaresinotannol in Pikrinsäure, verdünnte Salpetersäure in einen phlobaphenähnlichen Körper über, analog wie bei dem Resinotannol.

Einen *Beitrag zur Kenntnis der Benzoëharze* lieferte auch Joseph Salkind[1]). Derselbe hat unter Anwendung möglichst indifferenter Lösungsmittel eine Isolirung der einzelnen in der Benzoë vorkommenden Stoffe versucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. die in der Sumatra-Benzoë vorkommende Benzoësäure kommt frei vor, dagegen die Zimtsäure als Ester des Benzoresinols ($C_{15}H_{26}O_2$) und Resinotannols ($C_{18}H_{20}O_4$). Das Styrol kommt frei, jedoch in sehr kleinen Mengen vor. Die Hauptmasse der Sumatra-Benzoë bilden die Ester des Benzoresinols und Resinotannols, letztere vorwiegend. In Aether und Alkohol ist die Sumatra-Benzoë vollkommen löslich; an Petroläther und Petrolbenzin giebt sie wenig ab; in Benzol ist sie nur unvollkommen löslich. Das Vanillin kommt frei in der Sumatra-Benzoë vor, jedoch ist die Menge desselben geringer als 1 %. 2. die Siam-Benzoë wird spärlich von Petroläther und Petrolbenzin aufgenommen; Benzol löst reichliche Mengen derselben, Alkohol und Aether lösen vollkommen. Die Benzoësäure kommt zum grössten Theil als Ester an Benzoresinol und Resinotannol gebunden, zum kleinsten Theil auch frei vor. Die genannten Ester bilden die Hauptmasse der Siambenzoë, wobei wiederum der

1) Magister-Dissertation Dorpat 1893.

Benzoësäure-Resinotannolester vorwiegt. Das Vanillin kommt in dem Harze frei vor; der Gehalt an demselben kann ungefähr auf 1,5 % berechnet werden. Benzoësäure-Benzyläther ist nicht vorgefunden worden.

Im Anschluss an obige Arbeiten veröffentlicht Fr. Lüdy[1]) Mittheilungen über *verschiedene Handelssorten der Benzoë und deren Verwerthung.* Ausser freier Benzoësäure und Spuren freier Zimtsäure enthält die Sumatrabenzoë etwa 1 % Zimtsäurephenylpropylester und 2—3 % Zimtsäurezimtester, ferner das reine Sumatrabenzoëharz (Benzoresin) aus 7,4 % Zimtsäurebenzoresinolester und 92,6 % Zimtsäureresinotannolester bestehend. Bei dem hohen Preise der Zimtsäure ist es nach Lüdy's Ansicht lohnend, die Sumatrabenzoë auf Zimtsäure zu verarbeiten, um so mehr als dabei noch werthvolle Nebenproducte (Benzoësäure, Vanillin und Pikrinsäure) gewonnen werden können. Als im Grossen einzuschlagenden Gang giebt Lüdy folgenden an: Die Sumatrabenzoë wird in verdünnter Natronlauge gelöst, von den holzigen Verunreinigungen abfiltrirt und dann die dunkelgefärbte Lauge direct verseift, sei es durch Kochen mit Aetznatron oder durch Einleiten von gespannten Dämpfen. Nach der Verseifung würde mit einer Mineralsäure neutralisirt werden, wobei das braune „Harz", zur Hauptsache aus Resinotannol bestehend, neben einem Gemisch von Zimt- und Benzoësäure ausfallen würde. Durch Kochen könnten die beiden Säuren leicht in Lösung gebracht und, heiss filtrirt, von dem „Harz" geschieden werden. Das verseifte Harz darf die Bittermandelölreaction nicht mehr geben, da sonst noch unzersetzte Zimtsäure vorhanden ist. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiren die Zimt- und Benzoësäure leicht aus; die davon abfiltrirte Lauge würde mit Aether geschüttelt werden, um die letzten Antheile von Zimt- und Benzoësäure nebst dem darin gelösten Vanillin aufzunehmen. Das letztere könnte mit saurer Sulfitlauge leicht rein dargestellt werden. Um die Zimt- und Benzoësäure zu trennen, müsste man es durch fractionirte Krystallisation versuchen, oder noch besser das Säuregemisch in Alkohol lösen, Salzsäuregas einleiten und sie in ihre Aethylester überführen, die leicht durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden könnten. Durch Behandeln des zurückbleibenden „Harzes", das zu 93 % aus Resinotannol besteht, mit concentrirter warmer Salpetersäure kann dasselbe glatt in Pikrinsäure übergeführt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 % Zimtsäure, einige Procente Benzoësäure und 0,1 % Vanillin. — Um Benzoësäure auf nassem Wege aus Siambenzoë darzustellen, wird allgemein vorgeschrieben, die gepulverte Benzoë in Kalkmilch zu kochen etc. Nach Lüdy's Beobachtung erhält man auf diese Weise nur eine geringe Ausbeute, weil sich das Harz durch das Kochen theilweise zu Klumpen zusammenballt, deren Inneres durch den Kalk nicht verseift werden kann. Bedeutend bessere Aus-

---

1) Arch. d. Pharm. 1893, 500.

beute erhält man durch Verseifen der Benzoë mit Natronlauge. In nicht zu concentrirter Natronlauge löst sich die Benzoë auf, hierauf wird einige Stunden damit gekocht und schliesslich mit Salzsäure übersättigt. Das sich ausscheidende Harz kann leicht durch Filtriren der siedend heissen Flüssigkeit getrennt werden. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisirt die Benzoësäure aus. Das ausgeschiedene Harz wird nochmals mit Natronlauge behandelt etc. Ist das Harz vollständig verseift, so ballt es sich in der heissen Flüssigkeit nicht mehr zusammen, sondern wird pulverig spröde. Behandelt man dieses Harz mit concentrirter Salpetersäure, so löst es sich und man kann Pikrinsäure als Nebenproduct gewinnen. Als Vorzug der Laugebehandlung vor dem Kalkverfahren ist noch zu erwähnen, dass die Benzoë nicht gepulvert zu werden braucht. Die Benzoësäureester der Siambenzoë lassen sich viel leichter verseifen als die Zimtsäureester der Sumatrabenzoë. Auf diesen Unterschied führt Lüdy die bis jetzt wenig übereinstimmenden Säure- und Verseifungszahlen der Benzoësorten zurück. Auch für das Ammoniakgummi, dessen Verseifungszahlen sehr bedeutend abweichen, macht er die schwierige Verseifbarkeit des darin vorkommenden Harzes verantwortlich. — Aus einem Muster Penangbenzoë gewann Lüdy Benzoësäure mit einer sehr geringen Menge Zimtsäure, ein anderes Muster gab viel Zimtsäure und wenig Benzoësäure, und ein drittes Muster gab nur Zimtsäure. Penangbenzoë ist nicht mehr im Handel. Zwei untersuchte Muster Palembangbenzoë gaben nur Benzoësäure ohne eine Spur Zimtsäure. Lüdy empfiehlt daher die Palembangbenzoë angelegentlich zur Darstellung der officinellen Benzoësäure, um so mehr als diese Droge einen sehr niedrigen Preis hat.

Tiliaceae.

Nicht ohne Interesse ist die von Maquenne[1]) ausgeführte *Untersuchung des Honigthaues der Lindenblätter*, weil dadurch der Nachweis geliefert wird, dass die süsse Substanz nicht, wie die ältere Untersuchung Boussigault's angab, Saccharose, sondern Melezitose ist und das fragliche Product somit in eine Linie mit der turkestanischen Manna gestellt wird. Die Menge der Melezitose beträgt 40 %; daneben findet sich Glykose und eine durch Alkohol in braunen Flocken fällbare gummiartige Substanz.

Tropaeolaceae.

Ueber die *Localisation der wirksamen Principien bei den Tropaeolaceen* hat Guignard[2]) Untersuchungen angestellt. Es ist bekannt, dass die Kapuzinerkresse ein schwefelhaltiges ätherisches Oel abgiebt, dessen Natur von Cloëtz und Hoffmann festgestellt worden ist. Es fragt sich nun, ob dieses ätherische Oel unter dem Einflusse eines Ferments auf ein Glykosid entsteht,

1) Compt. rend. T. CXVII, 127; durch Pharm. Ztg. 1893, 687.
2) Compt. rend. 1893, CXVII, No. 18.

wie bei den Coniferen und Capparideen, und wenn dem so ist, ob diese beiden Principien auf verschiedene Zellen vertheilt sind. Neuerdings (s. Apoth.-Ztg. 1893, Nr. 50) will nun Spatzier gefunden haben, dass bei den Tropaeolaceen das Myrosin nur im Samen auftrete. Da nun aber auch die übrigen Theile von Tropaeolum majus L. beim Zerschneiden ätherisches Oel geben, so müsste dieses also unter Abwesenheit des Myrosins entstanden sein und daher schon fertig gebildet in der Pflanze vorkommen. Den Untersuchungen Guignard's zu Folge ist dem jedoch nicht so und die Befunde Spatzier's beruhen auf mangelhafter Beobachtung. Das Myrosin findet sich nicht nur im Samen, sondern in der ganzen Pflanze und kann aus jedem Theile derselben gewonnen werden. Zunächst besitzt die Wurzel im Rindenparenchym und sekundären Baste zahlreiche Myrosinzellen, welche sich von den benachbarten Elementen auch durch die Beschaffenheit ihres Inhalts unterscheiden. Im Stamme finden sich ebenfalls Myrosinzellen in grosser Zahl in der subepidermalen Schicht, sie enthalten hier jedoch weniger Myrosin; ferner giebt auch oft der Inhalt von gewissen Parenchymzellen des Rindengewebes sowie der Gefässbündel Myrosinreaction. In den Zellen des Blattparenchyms wird letztere häufig durch die in grosser Menge vorhandenen Eiweisskörper verdeckt, so dass die Anordnung der auch hier reichlich vorhandenen myrosinführenden Zellen noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. In der Blüthe dagegen, ganz besonders aber im Sporn derselben, findet sich Myrosin in den meisten Zellen der äusseren hypodermalen Schicht. Oft sind auch Myrosinzellgruppen im Parenchym des Sporns vorhanden, endlich sind sie in der Ovariumwand und selbst in den Integumenten des Ovulums zu finden. Die von Spatzier beobachteten sind zahlreich im ganzen Embryo anzutreffen. Die chemische Bestätigung dieser Befunde ist leicht auszuführen. Zerreibt man einige Gramme irgend eines Theils der Pflanze mit Wasser und erwärmt auf 50°, um das gebildete Oel zu verjagen, ohne dass sich das Myrosin zerlegt, und giebt man zu dem geruchlosen Rückstande Kaliummyronat, so bildet sich als Beweis für die Anwesenheit von Myrosin sofort ätherisches Oel. Man kann den Versuch auch so ausführen, dass man den wässerigen Auszug der Pflanzentheile mit Alkohol behandelt, worauf sich ein Niederschlag bildet, welcher Kaliummyronat in derselben Weise zersetzt wie oben. Auch hierbei kann es sich ausschliesslich um die Wirkung des Myrosins handeln. Den Beweis dafür, dass das ätherische Oel in den übrigen Pflanzentheilen ebenso wenig wie im Samen ausgebildet ist, kann man leicht erbringen, indem man den Schwefel des Oeles in Sulfid überzuführen versucht und auf dieses mit Nitroprussidnatrium prüft. Zur Ausführung des Versuchs wurden die Pflanzentheile unter absolutem kochenden Alkohol abgeschnitten; das Ferment wird dadurch unwirksam und freies Oel würde nach einiger Zeit der Einwirkung des Alkohols in Lösung gehen. Es fand sich jedoch keine Spur von Oel in der Lösung vor, während, wenn der

Versuch anstatt mit Alkohol mit Wasser vorgenommen wurde, nach obiger Behandlung mit Kaliumcarbonat etc. sofort die Farbenreaction eintrat. Die Untersuchungen anderer Tropaeolumarten gaben fast ganz dieselben Resultate, welche also dahin zusammengefasst werden können, dass sämmtliche Organe von Tropaeolum majus Myrosin enthalten und zwar in Zellen, welche von den Kaliummyronat enthaltenden verschieden sind. Das ätherische Oel präexistirt nicht in den Geweben und kann sich ohne Anwesenheit des Ferments nicht bilden.

Umbelliferae.

Cicuta maculata L. Diese nordamerikanische Pflanze besitzt die grösste Aehnlichkeit mit der bei uns vorkommenden Cicuta virosa, welcher sie an Giftigkeit nicht nachsteht und in Folge der Verwechselung mit Pastinak oder Sellerie nicht selten Vergiftungen verursacht. Die Analyse einer im Juli gesammelten Wurzel ergab nach S. Blacksmann[1]) folgende Resultate:

Lösungsmittel	Erhaltene Substanz		Procente
Petroleumäther	äth. Oel	0,068	
	Fett	0.540	
	Wachs	0,376	0,984
Aether	braunes Harz		1,380
Absoluter Alkohol	Harz		1,996
Dest. Wasser	Schleim	1,00	
	Dextrin	1,50	
	Glykose	3,55	
	Extractivstoffe	2,44	8,500
Verd. Natronlauge	Pectin	1,50	
	Extractivstoffe	1,00	2,50
Verdünnte Salzsäure	Pararabin		2,90
Sied. Wasser	Stärke	5,50	
	Extractivstoffe	2,50	8,00
Chlorwasser	Lignin		2,396
Salpetersäure und chlorsaures Kalium			
			10,264
	Cellulose		31,436
	Asche		11,608
	Feuchtigkeit		9,127
	Verlust		8,909

Die Untersuchung auf Alkaloïde und Glykoside in der ätherischen und alkoholischen Lösung hatte keinen Erfolg. Ebenso konnte durch Destillation der Droge mit Kalkmilch kein Alkaloïd nachgewiesen werden. Nur in der im November frisch gesammelten Wurzel fand der Verf. Spuren eines Alkaloïds, so dass er zu der Annahme neigt, dass durch das Trocknen der Wurzel eine Zersetzung des Alkaloïds vor sich geht. Die Pharm. Ztg.[2]) bemerkt noch zu Vorstehendem: Es ist uns nicht zweifelhaft, dass die

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 4. 2) Pharm. Ztg. 1893, 148.

Wurzel von Cicuta maculata, die auch äusserlich, namentlich in Bezug auf die Höhlenbildung im Innern, grosse Analogien mit derjenigen von Cicuta virosa zeigt, auch ein dem Cicutoxin verwandtes oder damit identisches giftiges Princip enthält. Wir möchten daher unseren amerikanischen Collegen die Anwendung der Darstellungsmethoden von Böhm für Cicutoxin auf die amerikanische Pflanze empfehlen.

Conium maculatum. Ueber den *Alkaloïdgehalt der Samen* haben E. H. Farr und R. Wright[1]) Untersuchungen angestellt. Nach der Britt. Pharmakopoe von 1867 ist die reife Frucht von Conium maculatum officinell, nach der jetzigen soll sie wohl völlig entwickelt, aber noch grün sein. Die Handelswaare zeigt sehr grosse Verschiedenheit; aus 11 verschiedenen Proben dargestellte Tincturen zeigten folgenden verschiedenen Gehalt an salzsaurem Alkaloïd:

No. 1	1,304 %	No. 7	0,800 %
No. 2	0,600 %	No. 8	0,096 %
No. 3	0,512 %	No. 9	0,768 %
No. 4	0,568 %	No. 10	0,800 %
No. 5	0,832 %	No. 11	0,800 %
No. 6	0,816 %		

Muster No. 8 bestand aus fein gepulverter, jedenfalls auch beim Trocknen überhitzter Waare. Die Verfasser suchten die Frage zu lösen, ob ein Reifen der Samen vor der Ernte einen Minderwerth an Alkaloïd bedinge. Sie sammelten deshalb wildgewachsene Früchte im August und September 1892 und im Juli 1893 und fanden vor allen Dingen, dass die an der äusseren Dolde befindlichen Früchte viel grösser, als die an der inneren waren. Die gesammelten Muster repräsentiren die Wachsthumstadien vom Abfall der Petala bis zur völligen Reife und schwanken natürlich sehr in Bezug auf Grösse und Dicke. Die Untersuchungen ergaben für salzsaures Alkaloïd folgende interessante Ziffern.

	1892		1893	
	frisch	trocken	frisch	trocken
Unreif, 1/4 bis 1/2 Grösse	—	—	0,896	3,00
„ 1/2 bis 2/3 „	0,975	—	—	—
„ 1/2 bis 3/4 „	—	—	1,049	3,32
Nahezu reif, 3/4 Grösse	0,935	—	—	—
Reif, 3/4 Grösse	—	—	1,088	3,36
Reif, aussen etwas gelbl. sich färbend	—	—	1,049	—
Reif, grünlich gelb bis gelb	0,475	—	—	—
Reif, gelb	0,434	1,44	—	—
Reif, grau	—	1,32	—	—

Bemerkenswerth ist sicherlich der jähe Abfall des Alkaloïdgehaltes, sobald die Frucht zu reifen beginnt. Hiermit erklärt sich auch der geringe Alkaloïdgehalt der officinellen Waare.

1) Chemist and Druggist 1893, Vol. XLIII, No. 696, 291.

Trocknungsversuche der Verfasser haben ergeben, dass der Feuchtigkeitsgehalt in den frischen Früchten 60—68 % beträgt und dass unter Berücksichtigung dieses Verlustes beim Trocknen der Fructus Conii keine Alkaloïdzersetzung stattfindet. Aus gleicher, aber einestheils frischer, anderseits getrockneter Droge bereitete Tincturen zeigten folgenden Alkaloïdgehalt:

	aus frischer Frucht	berechnet für trockne Frucht	gefunden aus trockner Frucht
Unreife Frucht	0,896	2,8	3,00
Nahezu reife Frucht	1,049	3,28	3,32
Frucht nach der britt. Pharmakopoe	1,038	3,40	3,36

Die aus solcher Frucht bereiteten Tincturen unterscheiden sich sehr von denen aus trockener Waare, erstere bleiben klar, bilden kein Sediment, letztere trüben sich und scheiden Bodensätze aus. — Nach den Ergebnissen der Verfasser muss eine im richtigen Stadium gesammelte und geeignet getrocknete Waare mindestens eine Menge von zwei Procent salzsauren Alkaloïds enthalten.

Euryangium Sumbul. Das *Sumbulharz* hat P. H. Utech[1]) eingehender untersucht. Das Wurzelpulver wurde zuerst in Wasser, dann in Natriumcarbonatlösung macerirt, darauf mit kaltem Wasser nachgewaschen und bei 15° C. getrocknet, durch welche Operationen die Droge 42 % ihres Gewichts verloren hatte. Sie wurde darauf mit Alkohol percolirt, die resultirende Tinctur mit Kalk geschüttelt und filtrirt. Es wurde darauf zur Zersetzung des Kalks etwas verdünnte Schwefelsäure zum Filtrate gegeben, letzteres alsdann mit Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Der Alkohol wurde abdestillirt, und der Rückstand in Wasser gegossen, wodurch ein weiches, weissliches, durchscheinendes Harz gefällt wurde, welches beim Trocknen unter 110° C. zu einem klaren, durchscheinenden, bernsteinfarbenen, bitteren, den aromatischen Geruch der Wurzel besitzenden Producte wurde. Die Ausbeute betrug 6,1 %. Das Harz war löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und Essigäther, aber nur zum Theil in Petroläther wie in 36 %iger Essigsäure. Es war unlöslich in Ammoniumsulfatlösung. 4 g des Harzes verbrennen auf Platin mit russender Flamme und hinterlassen 50 Milligramm Asche. Salzsäure löst das Harz theilweise mit violettblauer, bald in braun übergehender Farbe. Durch Schwefelsäure wurde das Harz zu einer dicken, schwärzlichen Flüssigkeit gelöst, aus welcher es sich in Wasser gegossen wieder ausschied. Salpetersäure wurde durch das Harz gelblich gefärbt, während es dabei selbst dunkelröthlich wurde. Durch rauchende Salpetersäure wurde das Harz unter stürmischer Oxydation in eine braune, wachsartige, in Alkohol lösliche Substanz verwandelt; die alkoholische Lösung gab zu Wasser gefügt und filtrirt eine gelbe Lösung, welche ihrem allgemeinen Verhalten Reagentien gegenüber der Pikrinsäure entsprach.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 465.

Das Harz war leicht löslich in Kali- wie Natronlauge. Eine alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat bildete sich eine bräunliche Masse, welche zum Theil in Wasser, zum anderen Theile beim Erwärmen in Glycerin löslich war. Die wässerige Lösung gab nach Ansäuern mit Schwefelsäure, Schütteln mit Aether, Decanthiren der Aetherschicht und Verdunsten des Aethers einen Rückstand, dessen wässerige Lösung farblos ist und Permanganatlösung entfärbt.

Peucedanum Ammoniacum. Für die nächste Auflage des D. A. B. wird von E. Dieterich[1]) die Festsetzung eines Mindestgehaltes des Ammoniakgummis an in Weingeist löslichen Bestandtheilen und eines Höchstgehaltes an Asche empfohlen. Der Gehalt an in 96 %ig. Alkohol löslichen Antheilen schwankte von 40 bis 68 %. Die Jodzahl des Alkohollöslichen wurde zu 141,53 bis 175,64 gefunden, wenn ein solcher Ueberschuss Jodlösung angewendet worden war, dass zum Zurücktitriren 30—40 cc $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung nöthig waren. Die Jodzahl des in Chloroform Löslichen stimmt mit der des in Alkohol löslichen Antheils fast vollständig überein. An Aschenrückstand wurden 2,21—10,08 % gefunden.

Peucedanum galbanifluum. Das augenblicklich im Handel vorkommende *Galbanum* zeichnet sich, wie Ed. Hirschsohn[2]) mittheilt, durch seine weiche, fast terpentinartige Consistenz aus. Es entspricht damit einer Sorte, welche früher als persische beschrieben wurde. Nur der Geruch ist nicht terpentinartig, wie der des persischen, sondern erinnert an die levantische Waare. Concentrirte Schwefelsäure löst das Gummiharz mit gelbbrauner Farbe. Durch einen Zusatz mit dem zweifachen Volumen Alkohol wird diese Lösung nicht verändert, durch Wasser wird braunes Harz ausgeschieden. Die Schwefelsäurelösung des levantischen Galbanums giebt mit Alkohol eine intensiv blauviolett oder rothviolett gefärbte Mischung, Wasser scheidet einen schmutzig violett gefärbten Körper ab. Mit der Salzsäureprobe erhält man gelblich gefärbte, trübe Mischungen, während die Pharmakopoe eine violette verlangt. Handelssorten, welche diese Probe geben, sind überhaupt selten zu finden. Petroläther entzog dem Galbanum 30,47 %, Aether 43,70 %, Alkohol 0,98 %, Wasser 8,34 %; der Rückstand plus Feuchtigkeit betrug 16,51 %. Aus dem Verhalten des jetzt im Handel vorkommenden Galbanums gegen Reagentien und Petroläther kann geschlossen werden, dass diese Waare von einer anderen Pflanze stammt, als die früher gewöhnlich in den Handel gelangten Sorten. Nach dem Verhalten gegen Reagentien können sogar vier verschiedene Sorten unterschieden werden und es ist wohl anzunehmen, dass dieselben auch von vier verschiedenen Pflanzen abstammen.

Wie bei Ammoniacum wird auch bei *Galbanum* für eine

---

1) Helfenb. Annal. 1892. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1893, 353.

nächste Auflage des D. A. B. von E. Dieterich[1]) die Forderung eines Mindestgehaltes an Alkohollöslichem und die Festsetzung eines Höchstgehaltes an Aschenbestandtheilen gewünscht. Die erhaltenen Zahlen für die in 96 %ig. Alkohol löslichen Antheile schwankten zwischen 42,68 und 59,73 %, der Aschengehalt von 3 bis 31,31 %.

Peucedanum Scorodosma. Die *Schreibweise Asa oder Assa foetida* hat Planchon[2]) zum Gegenstande eines längeren Artikels gemacht; derselbe ist zu dem Resultat gelangt, dass man Asa und nicht Assa zu schreiben habe.

In *Asa foetida* wurden von Th. Waage[3]) neben oft zahlreichen Pflanzentrümmern einmal fremde Harzstückchen beobachtet, welche, ursprünglich wohl zugesetzt um den dünnen Gummiharzsaft consistenter zu machen und das Gewicht zu erhöhen, überdies auch den im Arzneibuche auf 6 % herabgesetzten Aschengehalt in erwünschtester Weise erniedrigten und die Löslichkeit in siedendem Alkohol erhöhten.

Urticaceae.

Humulus Lupulus. Die *Bestandtheile des Hopfens* haben Briant und Meacham[4]) untersucht. Die Wirksamkeit des Hopfens als Conservirungsmittel wird durch 3 Harze bedingt: Das α-Harz, fällbar durch Bleiacetat, β-Harz, nicht fällbar durch Bleiacetat, δ-Harz, löslich in Petroleumäther. Einen bestimmten antiseptischen Einfluss besonders auf die Milchsäuregährung besitzt das α-Harz, es ist wirkungslos auf das Essigsäureferment und Sarcina (Pediococcus cerevisiae). Sämmtliche Harze sind bitter, das δ-Harz etwas weniger als die anderen. — Das Tannin des Hopfens besteht wahrscheinlich ebenfalls aus einem Gemenge verschiedener Tannine, die aber mit der conservirenden Kraft nicht proportional sind. — In dem Hopfenöl ist gefunden worden: ein terpenartiger Körper, ein Kohlenwasserstoff, Cholin, Valeriansäureanhydrid, welches sich leicht zu Valeriansäure oxydirt und altem Hopfen einen käseartigen Geruch verleiht. Von stickstoffhaltigen Substanzen ist Asparagin nachgewiesen worden. Zucker und Diastase sind ebenfalls vorhanden.

Valerianaceae.

Mexikanischer Baldrian ist von M'Laughlin[5]) einer Analyse unterzogen worden. Hiernach scheint die eigenthümliche, 3—6 Fuss hohe mexikanische Varietät mit weissen oder etwas röthlichen Blüthen, welche in Wäldern und feuchten Plätzen des östlichen Mexiko sehr häufig ist, mindestens 4 Mal mehr ätherisches Oel zu liefern als die ölreichste europäische Pflanze. Der Ertrag

1) Helfenb. Annal. 1892. 2) Journ. de Pharm. et de Chimie 1893, No. 8, 401. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 4) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1197, 988. 5) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 329; durch Pharm. Ztg. 1893, 563.

war 3,33 %, während Radix Valerianae in Europa nur 0,4—0,8 % giebt. M'Laughlin erhielt ausserdem deutliche Mengen eines krystallisirenden Glykosids, das übrigens auch im europäischen Baldrian, jedoch in weit geringerer Menge, vorhanden war. Im mexikanischen Handel findet sich die Baldrianwurzel in runden Scheiben von $^1/_2$—1 Zoll Durchmesser oder in voluminösen, aussen grauen, innen gelben Knollen von unangenehmem Geruche und bitterem Geschmacke. Neben den 3,33 % Oel constatirte M'Laughlin noch 4,30 % Weichharz und 0,91 Baldriansäure.

Vitaceae.

Vitis sessiliflora Baker. In ihrer Heimath, S. Paolo, bildet die Pflanze ein Klettergewächs; wo dieselbe keinen Strauch zum Klettern findet, schlängelt sie sich am Boden fort. Sie blüht im Februar und März. Die Blüthen sind purpurroth. Die Frucht besteht aus einer länglich ovalen, schwarzblauen, herb säuerlich süss schmeckenden Beere von der Grösse einer kleinen Bohne. Die Pflanze besitzt einen knolligen Wurzelstock. Die Knollen sind unregelmässig länglich rund, mit zwei bis drei kurzen, dünnen, fingerförmigen Auswüchsen und zahlreichen handförmigen Wurzelfasern. Die Oberhaut der 6—9 cm langen, 3—3$^1/_2$ cm breiten Knollen ist sehr dünn, leicht ablösbar und rothbraun. Das Wurzelmark ist fleischig, aussen halbviolettroth, glänzend, im Durchschnitt gelblich weiss, schleimig, geruchlos, von mildem, schleimigem Geschmack. Durch Kochen wird das Mark fester und fade süsslich schmeckend, 100 g frische Knollenscheiben verlieren beim Trocknen 66,25 g Feuchtigkeit und geben 1,87 g Asche. Frische gestossene Knollen, mit der 20fachen Menge Wasser angestossen, geben ein dickflüssiges, schleimiges Gemisch, welches gekocht und erkaltet sich in eine gallertartige fast transparente Masse verwandelt, in welcher nur Spuren von Cellulose bemerkbar waren. Die von Th. Peckolt[1]) ausführlich beschriebene Analyse ergab folgende Resultate: In 1000 g frischer Knollen waren vorhanden: Wasser 662,500, Cumarin 0,333, Stärkemehl 68,850, Glykose 5,333, Proteïnstoffe 8,338, wachsartige Substanz 0,415, Fettsäure 1,146, Weichharz 0,418, Harz 2,080, Harzsäure 5,320, rother Farbstoff 2,536, Gerbsäure 0,600, Salicylsäure (?) 0,016, Arabin 157,500, Extract etc. 32,680, Cellulose 20,166, Asche 18,750. Der Verfasser ist der Ansicht, dass die Knollen nicht allein zu therapeutischen, sondern auch zu industriellen Zwecken verwerthet werden könnten. Vom Volke werden nur die Blätter dieser Vitisart unter dem Namen „Infallivel" als Antidot bei Schlangenbiss verwendet. Da dieselben jedoch mit Zuckerbranntwein angestossen werden, so wird wahrscheinlich der Alkohol die günstige Wirkung ausüben. Innerlich wird das Decoct der Blätter bei Blasenaffection, ferner auch zu Bädern bei rheumatischen Leiden und als Waschung bei Augenentzündung, als Cataplasma bei Furunkeln etc. verwendet.

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 829.

Xanthoxylaceae.

Rabelaisia philippinensis ist nach Beobachtungen, welche A. Loher[1]) an Ort und Stelle anstellen konnte, die *Stammpflanze des philippinischen Pfeilgiftes* (der Negritos). Diese bereiten das Gift, indem sie die Rinde, namentlich den Bast, zerkleinern, mit Wasser auskochen, dann auspressen und die erhaltene Flüssigkeit zur Extractdicke eindampfen. Der Betreffende darf ja keine Wunde an den Händen haben. Mit dem so erhaltenen Extracte bestreichen sie bei den bolzenförmigen Pfeilen die Spitze selbst, bei denen mit pfeilförmiger Spitze die Stelle unterhalb derselben, woran ausserdem noch mit Widerhaken versehene Ranken von Calamusarten festgemacht sind.

Zingiberaceae.

Ueber die *Tanninzellen der Zingiberaceen* hat J. Barthelat[2]) eine mikroskopische Studie veröffentlicht. In dem Zellgewebe der Zingiberaceen finden sich zwei bestimmte Typen von Zellen, welche Tannin absondern. In einer Anzahl von Arten (Alpinia galanga, Hedychium gardnerianum) sind dieselben nicht besonders localisirt, sondern einfache parenchymatische Zellen. In dem Rhizom von Zingiber officinale dagegen findet man 3—4 Tannin-Zellen in der Nähe eines jeden grossen Gefässes. Im Stamme sind dieselben breiter, aber näher an die Gefässbündel herangerückt. In den Blättern sind diese Tanninzellen selten vorhanden, dagegen in den Wurzeln sehr zahlreich ausschliesslich im Rindenparenchym in der Nähe der Endodermis und von den umgebenden Elementen kaum verschieden. In einigen Arten kommen beide Typen vor (Alpinia calcarata), während andere (Curcuma) überhaupt keine Tanninzellen aufweisen.

Elettaria Cardamomum. Als officinelle Cardamomen sind unbedingt ungebleichte, kleine, runde, d. h. Malabar-C. zu betrachten. Die auf Ceylon gebauten Varietäten dieser Art haben etwas gestrecktere Form und sind nicht so geschätzt. Die gebleichten Sorten, namentlich gebleichte Ceylon- und Mangalore-C. besitzen in frisch geöffneten Kisten einen höchst unangenehmen Geruch, der erst allmählich wieder dem Cardamomen-Arom weicht. Th. Waage[3]) hält dieselben für unzulässig in den Apotheken. Im Gegensatze zu den erwähnten Ceylon-C., welche auch als Ceylon-Malabar-C. bezeichnet werden, hat man die früher als lange Ceylon-C. bezeichneten Früchte von Elettaria major „wilde“ genannt.

Zingiber officinale. Ueber die *Cultur des Ingwers auf den Fidjiinseln* ertheilt das Aprilheft von Gardener's Chronicle[4]) einige Notizen. Danach scheint dieselbe auf gutem, nicht zu trockenem Boden vorzüglich fortzukommen. Schwierigkeiten bereitet nur die

1) Apoth.-Ztg. 1893, 346. 2) L'Union pharm. 34, 352.
3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 4) durch Pharm. Ztg. 1892, 410.

Darstellung einer im Handel gut zu verwerthenden Waare. Man wird dabei wohl, da es sich besonders um den Absatz in England handelt, das Verfahren, das in Jamaica üblich ist, ins Auge fassen müssen (s. hierüber Jahresber. 1892, 210). Der Ingwer darf nicht von zu dunkler Farbe sein, eine gestreifte und faserige Oberfläche haben, leicht brechen, einen kurzen, mehlartigen Bruch, bei dem zahlreiche borstenartige Fasern hervortreten, besitzen. Das Bleichen mit Schwefeldämpfen oder Chlorkalk und das Bedecken mit Gips oder Calciumcarbonat sind Processe, die erst in zweiter Hand mit dem natürlichen Ingwer vorgenommen werden.

C. Arzneischatz des Thierreichs.

Blatta orientalis. Die getrockneten und gepulverten Insecten werden in Russland auch heute noch als Diureticum bei Hydrops, Morbus Brightii entweder als Pulver oder Decoct, wohl auch als Tinctur gegeben. Ueber den wirksamen Bestandtheil steht bis jetzt noch nichts fest. Man hat wiederholt ihre diuretischen Eigenschaften auf einen Gehalt an Cantharidin oder einer ähnlich wirkenden, die Nieren direct reizenden Verbindung zurückführen wollen, allein es ist auch Aug. Schneegans[1]) nicht gelungen, einen etwaigen Cantharidingehalt festzustellen. Auch weitere, zum Zwecke der Isolirung eines wirksamen Principes ausgeführte Versuche führten zu einem negativen Resultat. Der Aschengehalt betrug 6,5 %, der Gehalt an halbflüssigem Fett 17 %. Dasselbe scheidet beim Stehenlassen krystallinische Massen ab und löst sich auffallend reichlich in Weingeist.

Castoreum. Die *Verfälschung des Bibergeils* ist, weil lohnend, noch immer an der Tagesordnung. Es wurden von Th. Waage[2]) mit Blut, Sand, Sägespänen, Harz und selbst mit einer Bibertatze gefüllte Beutel vorgezeigt, ein weiterer war nur ein Harzklumpen, in der Form roh den Bibergeilbeuteln nachgebildet. Beim Aufschneiden sind alle derartigen Fälschungen leicht erkennbar.

Cochenille-Industrie in Guatemala. Die Wartung der Blattschildläuse erfordert die grösste Sorgfalt und kann in dieser Beziehung mit der Züchtung der Seidenraupe wohl verglichen werden. Zu Beginn der Regenperiode werden die Cactuszweige, welche mit den Thieren besetzt sind, abgeschnitten und in besondere Häuser gebracht. Erst zum Schluss der heissen Jahreszeit werden die Insecten wieder in die Pflanzungen gebracht, nachdem ihnen dort von Holzfasern an den Spitzen der Dornen Nester hergerichtet hat. In jedes Nest kommen etwa 12 weibliche Thiere, welche sofort das Eierlegen beginnen — ein Insect etwa 1000 Stück —

1) Journ. der Pharmacie von Elsass-Lothringen Jan. 1893, 1.
2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153.

und alsdann unförmlich anschwellen. In diesem Zustande werden sie abgenommen und getödtet. Nur die weiblichen Insecten, welche sich von den männlichen durch das Fehlen der Flügel unterscheiden, sind für die Cochenille brauchbar. Die erste Ernte findet Mitte December statt; allmählich kommen weitere Generationen zur Reife, welche nach einander geerntet werden. Das letzte Einsammeln findet im Mai statt. Geschieht das Abtödten der Thiere in heissem Wasser, so nehmen dieselben eine rothbraune Farbe an, da das grauweisse Pulver, mit welchem der Körper bestäubt ist, verloren geht. Es ist dies die „foxy-cochineal" des Handels. Bei dem Tödten in Backöfen bleibt die ursprüngliche Farbe erhalten — silver grains — und bei dem Tödten auf heissen Eisenplatten werden die Thiere schwarz — black grains —. Nicht selten werden die ganzen Culturen durch Krankheiten, welche unter den Thieren ausbrechen, zerstört, so dass Alles von Grund auf erneuert werden muss. — Ein auf wildwachsenden Cactus-Arten vorkommendes Insect, sylvestre genannt, soll der Droge häufig hinzugemischt werden [1]).

Nach Teyxeira [2]) soll im Handel *gefälschte Cochenille* existiren, welche hergestellt wird, indem man bereits ausgezogenes Cochenillepulver mit Rosanilin versetzt, zu Körnern formt und mit Kalk bestreut. Die Körner sollen leicht zu unterscheiden sein, da sie eine unregelmässige Form haben, in Wasser untersinken und sich darin zu einem Brei lösen.

Coccus Lacca. Die *chemischen Verhältnisse des Gummilacks* behandelt eine neue Studie von Albert Gascard [3]). Man kann das Gummi Laccae durch 95 %ig. Alkohol in drei Theile zerlegen. Die in dem Lösungsmittel unlösliche Parthie besteht aus Trümmern von Insecten, mehreren noch nicht genau bestimmten stickstoffhaltigen Substanzen und einer in sehr geringer Menge vorhandenen wachsartigen Substanz, die bei 12° schmilzt, und in heissem Benzin gelöst, beim Erkalten aus der Lösung krystallisirt. Der in der Kälte zur Lösung gelangende Antheil, der dem Gummilack seine harzige Beschaffenheit giebt, erscheint hauptsächlich als ein Gemenge verschiedener Fettsäuren, enthält aber auch Stickstoff, da er beim Erhitzen mit Kalk Ammoniak entwickelt. Endlich löst sich in kochendem Weingeist noch ein beim Erkalten in Nadeln krystallisirendes Wachs. Dieses ist verschieden von dem vorhergenannten, bei 32° schmelzenden Körper, der nach Gascard's neuesten Forschungen Melissylsäure-Myricyläther ist, während das in heissem Alkohol lösliche Wachs ein Gemenge verschiedener Myricyläther ist, welche mehr als 50 % freie Myricylsäure einschliessen und denen ausserdem eine kleine Quantität von freiem oder gebundenem Cerylalkohol beigemengt ist. Fast die Hälfte der Säuren, welche mit dem Myricylalkohol Ester bilden, sind Melissinsäure, Oleïn- und Palmitinsäure.

1) The Pharm. Era 1893, Vol. 9, No. 5, 227. 2) durch Pharm. Ztg. 1893, 505. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, I. 365; durch Pharm. Ztg. 1893, 413.

Aus Algier weist Rafael Dubois[1]) auf die Möglichkeit, das *Oel der Eier der Wanderheuschrecke* (Acridium peregrinum) medicinisch oder ökonomisch zu verwenden, hin, um damit die Gelegenheit der Zerstörung des so überaus schädlichen Insectes zu bieten. Die Heuschreckeneier haben eine dünne, brüchige Schale und einen in jeder Beziehung an das Hühnereigelb erinnernden Dotter, der beim Pressen in Gestalt einer dicken, honiggelben, viskösen Flüssigkeit austritt. Mit Aetherweingeist erhält man eine schöne, goldgelbe Flüssigkeit, die dem Eieröl ausserordentlich nahe steht. Das frische Oleum ovorum Acridii hat einen leichten Krautgeruch und einen etwas scharfen Geschmack; dieser nimmt zu, wenn das Oel älter und ranzig wird. Es wird bei + 2° butterartig und verbrennt mit heller, bläulicher Flamme. Mit Natronlauge wird es rasch verseift. Concentrirte Schwefelsäure färbt es rothbraun, später schwarz; Kaliumpermanganat olivenfarbig, ebenso Chromsäure; Jodjodkaliumlösung dunkelrothbraun. Es enthält viel Phosphor (1,92 % Phosphorsäureanhydrid), dagegen keinen Schwefel. 1 kg frischer Heuschreckeneier giebt 40—50 g Oel. Das Product könnte in grosser Menge erhalten werden, da die einsammelnden Eingeborenen in einem Tage ganze Fässer voll davon erhalten.

Das *Pfeilgift der Apachen* wird, wie L. B. Hawks[2]) berichtet, aus den Köpfen der Klapperschlange und aus giftigen Ameisen bereitet. Die giftigen Substanzen werden mit heissem Wasser extrahirt und zu einer dicklichen Flüssigkeit eingedampft. Das Gift soll bei Erwachsenen in 20 Minuten tödtlich wirken.

1) Compt. rend. T. CXVI, 1393.
2) The British and Colonial Druggist 1893, 616.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeiner Theil.

Ueber das *Studium der Pharmacie auf deutschen Hochschulen;* Vortrag, gehalten gelegentlich der 22. Hauptversammlung des Deutschen Apothekervereins in Frankfurt a. M. von A. Hilger[1]).

Die *Chemie des Markgrafen Friedrich I. von Brandenburg* [2]).

Die *neuere Entwicklung der pharmaceutischen Chemie mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel;* von Hugo Erdmann[3]).

Pharmakopoe-Nomenklatur; von E. Biltz[4]).

Der von der ständigen Commission für Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches aufgestellte *Entwurf eines Nachtrages zum Arzneibuche* ist am Schluss des Jahres 1893 öffentlich bekannt geworden. Der Entwurf umfasst 14 neu aufzunehmende Mittel und mehr oder minder umfängliche Aenderungen der Beschaffenheit, Darstellung und Prüfung von 27 Präparaten des Arzneibuches. Dazu treten noch einige Aenderungen der Höchstgaben-Tabelle. Der Entwurf ist im vorliegenden Jahresbericht an den zuständigen Stellen berücksichtigt worden.

Auch die *Arbeiten der Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches*[5]) haben in diesem Jahresbericht entsprechende Berücksichtigung gefunden.

Pharmacopoea danica 1893; Besprechungen von H. Schelenz[6]); von H. J. Möller[7]).

Darstellungsvorschriften der italienischen Pharmakopöe für chemische Präparate[8]).

Die *neue schweizerische Pharmakopoe;* Besprechung[9]).

Die *Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Amerika.*

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 449. 2) Pharm. Ztg. 1893, No. 97 u. 98. 3) Pharm. Ztg. 1893, 353 u. 359. 4) Amer. Pharm. Rundsch. 1893, 212. 5) Apoth. Ztg. 1893, 212, 307, 324, 337, 349, 360, 418, 424. 6) ebenda 254, 273 u. Pharm. Centralh. 1893, 335, 351, 372, 401, 420, 427. 7) ebenda 470; auch in der Pharm. Ztg. 1893, 279, 287, 343 ist die dänische Pharmakopoe besprochen worden. 8) Pharm. Ztg. 1893, 78. 9) ebenda 789.

Siebente Jahrzehnt-Revision. Philadelphia 1893; besprochen von Bruno Hirsch [1]).

Die *United States Pharmacopoeia, Siebente Revision;* Besprechung [2]). (Die chemischen und galenischen Präparate wurden von O. Schobert besprochen.)

Die *neue Pharmakopöe der Vereinigten Staaten;* besprochen von F. A. Flückiger [3]).

Uebersetzung des persischen Liber fundamentorum Pharmacologiae aus dem X. Jahrhundert; medicinische und pharmaceutische Leistungen der Universität Dorpat seit 1802; beleuchtet von F. A. Flückiger [4]).

Ein *Blick auf das Dispensatorium des Valerius Cordus;* von F. A. Flückiger [5]).

Im Anschluss an diese Besprechung berichtet Ed. Schaer [6]) über ein *pharmaceutisch-technisches Handbuch des XIII. Jahrhunderts* „Minhag ed-dukkân wa destûr el a'jân etc." des Abul-Muna".

Schwedische pharmaceutische Bibliographie. Von J. Nordin [7]) als Fortsetzung von Dr. Hamberg's Verzeichniss in derselben Zeitschrift 1861 Pagg. 161—190, 1862 Pagg. 129—144. Nordin's Verzeichniss reicht von 1892 bis zum Jahre 1681.

Handelsnamen der in der Pharmacie und den technischen Gewerben angewendeten chemischen Körper etc. [8]). Nachstehende Zusammenstellung ist eine Fortsetzung der im Jahresber. 1892, 219 u. f. enthaltenen Zusammenstellung der Handelsnamen neuer Arzneimittel und der in der Neuzeit mit Vorliebe unter solcher Flagge in die Welt gesetzten Geheimmittel und enthält nur die im Laufe des Jahres 1893 neu bekannt gewordenen Handelsnamen, beziehentlich auch einige schon früher erwähnte, für welche die nähere oder eine andere Zusammensetzung bekannt geworden ist.

Abrastol = sulfonirtes β-Naphtholderivat.

Agnin = unreines Wollfett.

Agopyrin = Gemenge von Salicin, Salmiak und Cinchoninsulfat (in Tablettenform).

Alphol = Salicylsäure-α-Naphthylester.

Alumnol = Aluminiumsalz der β-Naphtholdisulfosäure R.

Amidol = Diamidophenolhydrochlorid (für photographische Zwecke).

Anaspalin = Gemenge von Lanolin und Vaselin.

Antacidin = Kalksaccharat (?).

Antibacterin = Gemenge von rohem Aluminiumsulfat und Russ.

Antibenzinpyrin = Zusammensetzung unbekannt (Zusatz zum Benzin behufs Verhütung der elektr. Erregbarkeit desselben).

Antidiphtherin = Stoffwechselproduct der Diphtheriebacillen; von Klebs dargestellt.

Antidysentericum = Gemenge von Pelletierin, Extractum Granati, Myrobalanen, Extractum Rosarum und Gummi (in Pillenform).

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 485, 499, 515, 527, 541, 559, 593, 607, 621, 634, 659 u. Amer. Pharm. Rundsch. 1893, No. 9 u. folg. Nummern.
2) Pharm. Ztg. 1893, No. 68, 69, 70, 72, 77, 78, 85, 90, 92, 93, 95, 102, 104.
3) Apoth. Ztg. 1893, 425.
4) ebenda 152, 157, 163.
5) ebenda 551, 556, 563, 568; Pharm. Ztg. 1893, 609; Pharm. Centralh. 1893, 549.
6) ebenda 628.
7) Farmaceutisk Tidskrift, Stockholm 1893, Seite 276.
8) Pharm. Centralh. 1893, 718 u. 730.

Antifungin = borsaure Magnesia.
Antiphthisin = Stoffwechselproduct der Tuberkelbacillen (?).
Antirheumaticum = Gemenge von Natriumsalicylat und Methylenblau.
Antisepsin = Serum von mit Jodtrichlorid behandelten Thieren. (Anm. Auch Monobromacetanilid führt den Namen Antisepsin.)
Antispasmin = Narceïnnatrium — Natriumsalicylat.
Antitoxin = Stoffwechselproducte der Typhusspirillen. (Anm. Derselbe Name Antitoxin wird auch allgemein für die Stoffwechselproducte anderer Bacterien angewendet.)
Apyonin = Ersatz des gelben Pyoktanins (in Frankreich).
Aquozon = 2,5 %ig. wässerige Ozonlösung mit Zusatz von Hypophosphiten.
Benzoparakresol = Benzoylparakresol.
Bergamiol = Linaloylacetat (für Parfümeriezwecke).
Bromamid = bromwasserstoffsaures Bromanilin (?).
Camphar = Lösung von Kampher in 50 %ig. Weingeist mit Ueberschuss von Kampher.
Camphoid = Lösung von Kampher und Collodiumwolle in absolutem Weingeist.
Cancroin = mit Citronensäure abgestumpfte Lösung von Neurin in Carbolwasser. (Anm. Früher wurde ein Auszug aus Krebsgeschwülsten mit dem Namen Cancroin bezeichnet.)
Cardin (auch Kardin) = Auszug aus dem Herzfleisch der Rinder.
Cerebrin = Auszug aus Hirnsubstanz.
Chelen (auch Kelen) = Aethylchlorid.
Chloralamid = Chloralformamid.
Chloralose = Condensationsproduct von Glykose und Chloral.
Chlorol = kupfersulfathaltige Sublimatlösung.
Chloryl = Gemisch von Methylchlorid und Aethylchlorid.
Cinnamol = rectificirtes Zimtöl.
Cocaïnum phenylicum = nach Viau Gemenge von Cocaïnhydrochlorid und Carbolsäure; nach Oefele Gemisch von Cocaïn und Carbolsäure; nach Poinsot Gemenge von Cocaïn, Carbolsäure, Paraffinöl und Erdnussöl.
Crelium = Cresolseife.
Crystallin = Lösung von Collodiumwolle in Methylalkohol.
Desinfectin = Destillationsrückstand von Rohnaphtha mit Schwefelsäure behandelt, mit Natronlauge versetzt und mit Wasser verdünnt.
Dextrococaïn = Isococaïn.
Dextrosaccharin = Gemenge von Glykose mit Saccharin.
Diabetin = Lävulose.
Dijodoform = Tetrajodaethylen.
Diuretin - Benzoat = Theobrominnatrium-Natriumbenzoat.
Emol = Speckstein.
Ergotinum gallicum = Gemenge von Extractum Secalis cornuti und Gallussäure.
Eulyptol = Gemenge von Salicylsäure, Carbolsäure und Eucalyptusöl.
Ferratin = Eisenpräparat aus Schweineleber hergestellt.
Formalin = 40 %ig. wässerige Formaldehydlösung.
Formalith = mit Formalin getränkte Kieselguhrstücken.
Gallal = gallussaures Aluminium.
Gallanol = Gallussäureanilid.
Gallobromol = Dibromgallussäure.
Glycin = photographischer Entwickler; Zusammensetzung unbekannt.
Haemostaticum = sodahaltiger Auszug aus Kalbsthymusdrüse, mit Chlorcalcium und Natronlauge versetzt.
Headine = Gemenge von Acetanilid und Natriumbicarbonat.
Jatrol = Oxyjodoäthylanilid (?).
Jodocoffeïn = Gemenge von Coffeïn mit Natriumjodid.
Jodolin = Chinolinchlormethylat-Chlorjod (?).
Jodotheïn = Gemenge von Coffeïn und Natriumjodid.
Jodotheobromin = Gemenge von Theobromin mit Natriumjodid.
Jonon = Riechstoff aus Iriswurzel.
Izal = Cresolpräparat.
Kardin (auch Cardin) = Auszug aus Herzfleisch der Rinder.
Katharin = Tetrachlorkohlenstoff.
Kelen (auch Chelen) = Aethylchlorid.
Kreosotal = Creosotcarbonat.
Kresol, 50 %ig. wasserlöslich = Cresolseife.
Kresolsaponat = Cresolseife.
Lactophenin = Phenacetin, in dem die Acetylgruppe durch den Milchsäurerest ersetzt ist.
Lanaïn = gereinigtes Wollfett (Adeps Lanae).

Lithiumdiuretin = Theobrominlithium-Lithiumsalicylat.
Lithiumdiuretin - Benzoat = Theobrominlithium-Lithiumbenzoat.
Loretin = Jodoxychinolinsulfosäure.
Malakin = Salicylaldehyd-Paraphenetidin.
Methylène = Gemisch von Chloroform (4 Vol.) und Methylalkohol (1 Vol.).
Migränin = Gemenge von Antipyrin, Coffeïn und Citronensäure.
Nasrol = coffeïnsulfosaures Natrium. (Anm. Dieser aufgetauchte Name ist gar nicht in Verwendung gekommen.)
Natrium chloro-borosum = mit Chlor behandelter verwitterter Borax.
Oleoguajacol = Oelsäure-Guajacolester.
Oleokreosot = Oelsäure-Creosotester.
Pheduretin = Phenolderivat; Zusammensetzung unbekannt.
Phenosalyl = Gemenge von Carbolsäure, Salicylsäure, Benzoësäure und Milchsäure. (Anm. Früher enthielt das Phenosalyl an Stelle von Benzoësäure: Menthol.)
Pixol = Gemenge von Kalilauge, Holztheer und Seife.
Reducin = photographischer Entwickler; Zusammensetzung unbekannt.
Resol = Holztheer unter Zusatz von Holzgeist mit Aetzkali verseift.
Resorbin = aus Mandelöl, Wachs, Leim, Seife und Wasser bestehende Salbengrundlage.
Resorcylalgin = Condensationsproduct von Resorcin mit Antipyrin.
Resinol = Harzöl.
Rhodallin = Thiosinamin.
Rizolin = Gemisch von Petroleum und leichtem Kampheröl.
Rosinol = Harzöl.
Salacetol = Condensationsproduct aus Aceton und Salicylsäure.
Salocoll = salicylsaures Phenocoll.
Salumin = salicylsaures Aluminium.
Sanatol = rohe Cresolschwefelsäure.
Sanguinal = Blutpräparat; Darstellung unbekannt.
Sedatin = Para-Valerylamidophenetol. (Anm. Sedatin war früher auch als Synonym für Antipyrin aufgetaucht.)
Séquardin = sterilisirter Hodenauszug.
Solfinol; Zusammensetzung noch nicht bekannt.
Somatose = Albumosepräparat.
Steresol = Lösung von Gummilack, Benzoë, Tolubalsam, Carbolsäure, Zimtöl und Saccharin in Alkohol.
Sterilisator = aromatischer Essig mit freier Salzsäure, Weinsäure, Citronensäure und Saccharin.
Sucrol (auch Dulcin) = Para-Phenetolcarbamid.
Sulfonsalbe = Gemenge von Schweinefett und concentrirter Schwefelsäure.
Symphorol = Salze der Coffeïnsulfosäure; L = Lithium-, N = Natrium-, S = Strontiumsalz.
Tannal = gerbsaures Aluminium.
Thioform = dithiosalicylsaures Wismut.
Thiosapol = Seife mit chemisch gebundenem Schwefel.
Thiuret = Oxydationsproduct des Phenyldithiobiurets.
Tolylantipyrin (Tolypyrin) = Para-Tolyldimethylpyrazolon.
Tolylhypnal = Chloralhydrat-Tolylantipyrin.
Trikresol = gereinigtes natürliches Gemisch der drei Cresole des Steinkohlentheers.
Ulyptol = verwälschte Schreibweise für Eulyptol (s. d.).
Urethylan = Methyl-Urethan.
Uricedin = Gemenge von Natriumsulfat, -chlorid, -citrat und Lithiumcitrat (in Form eines granulirten Salzes).
Uropherin = Theobrominlithium-Lithiumsalicylat.
Valzin = verwälschte Bezeichnung für Dulcin (s. Sucrol).
Vasogen (*Vaselinum oxygenatum*) = mit Wasser emulgirendes Mineralöl, welchem Sulfoleate zugesetzt sind.
Vasogenin = Salbe mit Vasogen.
Vitalin = Lösung von Borax in Glycerin.

Eine neue *Methode zur quantitativen Bestimmung einiger Metalle und der Alkaloïde mittelst Titrirung* hat D. Vitali[1]) veröffentlicht. Die von ihm erdachte volumetrische Methode dient zur Bestimmung jener Metalle, deren neutrale Salzlösungen

1) L'Orosi 1893, No. 6; ausführliches Referat in Pharm. Ztg. 1893, 821.

durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden, und deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind. Dieselbe beruht auf dem Principe, dass, während Schwefelwasserstoff aus diesen Lösungen das Metall in der Form eines Schwefelmetalles niederschlägt, die Säure, an welche das Metall gebunden war, frei wird; aus der Menge der ersteren kann man nun mittelst einer titrirten Alkalilösung das Metall selbst bestimmen. Dieselbe Methode kann auch dazu dienen, zu bestimmen, ob man es mit einem neutralen oder sauren Salze zu thun hat, indem man in letzterem Falle zur Sättigung der mittelst des Schwefelwasserstoffs von dem Metallsalze abgeschiedenen Säure einer grösseren Menge Alkalilösung bedarf. — Schliesslich kann die Methode bei der quantitativen Bestimmung der Alkaloïde nützliche Anwendung finden, wobei es jedoch nothwendig ist, dass dieselben als salzsaure oder schwefelsaure Verbindungen vorliegen. In ersterem Falle wird eine gewogene Menge des Salzes mit salpetersaurem Silber, in letzterem mit salpetersaurem Blei behandelt. Die erhaltenen Niederschläge werden — ersterer vor Licht geschützt — sorgfältig gewaschen und schliesslich in Wasser suspendirt, der Wirkung des Schwefelwasserstoffes ausgesetzt, welcher nun die ursprünglich an das Alkaloïd gebundene Salzsäure bezw. Schwefelsäure in Freiheit setzt. Aus der Anzahl der hierauf zur Sättigung derselben verbrauchten cc Titerlösung kann man die Menge der Säure, und auf Grund dieser jene der Base bestimmen, wenn die Verbindung des Alkaloïdsalzes bekannt war. Verf. unterstützt seine Ausführungen durch eine Anzahl lehrreicher, praktischer Beispiele, von denen das der Chinin-Bestimmung hier wiedergegeben wird. Zur Verwendung gelangte 1 g Chininum bisulfuricum. Die nach der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoffs freigemachte Menge Schwefelsäure erforderte zur Sättigung 36,3 cc einer Zehntel-Normal-Natronlauge, während die bezügliche theoretische Menge 36,4 cc wäre. Den 36,3 cc entsprächen 0,17883 g Schwefelsäure und dieser 0,59 g Chinin. Thatsächlich entspricht diese Zahl der aus nachstehender Gleichung auf theoretischem Wege erhaltenen Ziffer:

$$98 \text{ (Mol. Gew. der } H_2SO_4) : 324 \text{ (Mol. Gew. des Chinins)} = 0,17883 : x$$

$$x = \frac{324 \times 0,17883}{98} = 0,59.$$

R. Lezé[1]) hat die *Filtrirgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten* in der Weise gemessen, dass er poröse Gefässe, welche mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt waren, in Centrifugen einer bestimmten Rotation aussetzte und die hierbei durch die porösen Wände hindurch gegangene Flüssigkeitsmenge mit derjenigen reinen Wassers bei gleicher Geschwindigkeit, gleicher Umdrehungszeit und gleicher Beschaffenheit des porösen Materials in Vergleich setzte. Er fand dabei folgende Zahlen, wobei die

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, No. 8.

Filtrirgeschwindigkeit des Wassers als Einheit (1,000) angenommen ist:

5 %ige Chlornatriumlösung	1,023
5 „ Chlorkaliumlösung	1,043
5 „ Natriumnitratlösung	1,051
5 „ Ammoniumsulfatlösung	0,993
20 %iger Alkohol	0,59
40 „ „	0,50
90 „ „	0,67
Milch	0,03

Diese Zahlen sind natürlich nur relativ und beziehen sich auf einen 10 Minuten lang angewendeten Druck von 10 Atmosphären, während welcher Zeit die Centrifuge einen Weg von 40—50 km durchlaufen hat. Bei Vermehrung der Schnelligkeit und des Druckes verschieben sich die Zahlen, indem die Coefficienten bei KCl und $NaNO_3$ wachsen, bei NaCl und $(NH_4)_2SO_4$ sich vermindern.

Die *Grenze der Verdünnung, bis zu welcher man Riechstoffe wahrnehmen* kann, ist verschieden je nach dem prüfenden Individuum; sie ist aber auch abhängig von der Natur des Riechstoffes. Versuche, welche Jacques Passy[1]) in dieser Richtung anstellte, ergaben folgende Vergleichswerthe als Minima der Wahrnehmbarkeit für 2 Personen (A und B), in Tausendstel Milligramm pro 1 Liter Luft ausgedrückt.

	Aether.	Orange.	Rosmarin.	Wintergrün.	Minze.	Vanillin.
A:	0,5	0,05	0,05	0,005—0,01	0,0005	0,0006
B:	1,0	0,05—0,5	0,55	0,005	0,01	0,0005

Für 3 weitere Personen waren die Minima ebenfalls sehr verschieden; aber für sämmtliche Personen lagen die Minima am niedrigsten bei Vanillin und Minze. Die kleinsten wahrnehmbaren Mengen von Riechstoffen (ein Tausendstel Milligramm auf 1 Liter Luft ausgedrückt) sind für: Kampher 5; Cumarin 0,05—0,01; natürlichen Moschus 0,0001—0,00001; künstlichen Moschus 0,000001. Bezüglich des Geruches der Alkohole aus der Fettreihe findet Verf., dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Stärke des Geruches zunimmt. Isomere Alkohole riechen oft sehr verschieden (normaler Butylalkohol riecht nach Buttersäure, tertiärer Butylalkohol nach Kampher); homologe Alkohole riechen im Allgemeinen gleichartig.

Eine sehr bequeme und werthvolle Methode zur *Bestimmung des specifischen Gewichtes kleiner Körper* (Mineralien, Salze und dergl.) bieten die schweren Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht genau bekannt ist; man bringt die Körper in die verschiedenen Flüssigkeiten und ermittelt, in welcher sie schweben bleiben. Bisher wurden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von in Wasser löslichen Salzen als schwerste Flüssigkeit benutzt: Methylenjodid (spec. Gew. 3,3), Bromal (spec. Gew. 3,34) und

1) Compt. rend. 114, 306—308, 786—788, 1140 - 1143.

Siliciumjodoform (spec. Gew. 3,4), ferner Baryumquecksilberjodid. J. W. Retgers[1]) ist seit längerer Zeit bemüht, die Reihe dieser Flüssigkeiten durch Auffinden noch schwererer zu erweitern, und ist dazu gelangt, nachstehende neue sehr schwere (bei gewöhnlicher Temperatur flüssige) Flüssigkeiten vorzuschlagen: 1. Eine gesättigte Lösung von Jodarsen und Jodantimon in einem Gemisch von Bromarsen und Jodmethylen (spec. Gew. 3,70 bei 20° C.). 2. Eine gesättigte Lösung von Zinnjodid in Bromarsen (spec. Gew. 3,73 bei 15°). 3. Eine gesättigte Lösung von Selen in Selenbromür (spec. Gew. wahrscheinlich etwa 3,70). 4. Das Jodal (spec. Gew. vermuthlich 3,7—3,8). Alle diese Flüssigkeiten erreichen also bereits eine Maximaldichte von 3,7—3,8; Retgers ist jedoch der Meinung, dass Hoffnung, noch schwerere Flüssigkeiten vom specifischen Gewicht 4 und darüber zu erhalten, so gut wie nicht vorhanden sei. „Es scheint, als ob hier eine gewisse physikalische Grenze bestände, die nicht überschritten werden kann, weil die Flüssigkeiten, indem sie reicher werden an einem schwereren, entweder chemisch gebundenen oder physikalisch gelösten Körper, wie Jod, Quecksilber, Zinn etc., auch immer mehr Neigung bekommen, in den festen Aggregatzustand überzugehen.“ Praktisch hat Retgers zunächst erst die zweite der von ihm gefundenen, neuen, schweren Flüssigkeiten erprobt.

P. Soltsien[2]) empfiehlt eine von ihm benutzte *Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper aller Art* wegen ihrer grossen Einfachheit. Erfordernisse sind für solche nur eine gute Bürette von 50 cc, in $^1/_{10}$ cc getheilt, deren Inhalt ganz genau demjenigen eines 50 Kubikcentimeter-Kölbchens entspricht. Die Substanz, deren specifisches Gewicht ermittelt werden soll, wird in das Kölbchen gewogen, worauf dieses aus der Bürette genau bis zur Marke gefüllt wird. Das in der Bürette noch befindliche Flüssigkeitsquantum entspricht dem Volumen des gewogenen Körpers. Als Flüssigkeit wird, wenn anders die Beschaffenheit des zu wiegenden Körpers das zulässt, und nicht Anwendung einer anderen Flüssigkeit erforderlich ist, statt Wassers zweckmässig ein Alkohol von etwa 30 % benutzt, da solcher nicht so leicht an den Glaswandungen haftet wie Wasser; auch hat man bei Einstellung und Bestimmung auf gleichmässige Auslaufsgeschwindigkeit zu achten.

E. Biltz[3]) stellte fest, dass die für die Aufbewahrung und Versendung lichtempfindlicher Substanzen üblichen *braunen Glasgefässe* keinen absoluten Schutz vor dem Einfluss der chemischen Strahlen des Tageslichts gewähren. Zur Erreichung eines völlig dunkeln Raumes muss die Absorption noch durch die Reflection eines festen schwarzen Körpers unterstützt werden, welcher im fein vertheilten Zustande dem Glasfluss oder dem Firnisüberzuge einverleibt ist. — Biltz betont hierbei bezüglich des Chloroforms,

1) Pharm. Centralh. 1893, 481. 2) Pharm. Ztg. 1893, 364.
3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 105.

dass keine der beiden Schutzmaassregeln gegen die Zersetzung des Chloroforms am Licht entbehrt werden kann, weder der gehörige Alkoholzusatz, noch die Abhaltung des Tageslichts.

Auch M. Hauer[1]) kommt gelegentlich eines Vortrages zu dem Schluss, dass fast alle zur Zeit im Handel befindlichen *braunen Gläser* für pharmaceutische Zwecke mehr oder minder unbrauchbar sind. Abhilfe kann geschaffen werden, sofern man die gelbbraunen Gläser beibehalten will, theils durch dunklere Färbung und theils durch stärkere Wandungen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass diese überall gleiche Dicke besitzen sollen, da sich sonst an verschiedenen Stellen ungleiche Absorptionserscheinungen erkennen lassen.

Unter der Bezeichnung *Stas'sches Glas* bringt die Firma E. Leybold's Nachfolger in Köln, der Chemikerzeitung zufolge, ein sehr widerstandsfähiges Glas für den chemischen Gebrauch in den Handel, welches nach der Analyse der Physikalisch-technischen Reichsanstalt folgende Zusammensetzung hat: K_2O : 6,6 %, Na_2O : 6,6 %, CaO : 9,5 %, $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MnO$: 0,6 % und SiO_2 : 76,6 %. Im Vergleich mit dem als bestes böhmisches Glas geltenden Kavalier'schen Glase wird von der Reichsanstalt gefunden, dass nach 3 tägiger Vorbehandlung mit Wasser von 20° im Laufe von 8 Tagen an Wasser von 20° abgegeben wurde: von Stas'schem Glase $^{9}/_{1000}$ mg, von Kavalier'schem Glase $^{14}/_{1000}$ mg. Bei darauf folgendem 3 stündigen Erhitzen mit Wasser von 80° wurde abgegeben: von Stas'schem Glase $^{28}/_{1000}$ mg, von Kavalier-schem Glase $^{56}/_{1000}$ mg[2]).

Ueber *Löthrohruntersuchungen;* von G. Vulpius[3]). Eine von V. Goldschmidt ersonnene einfache Vorrichtung verspricht dieser Art von chemischen Untersuchungen eine weit mannigfachere Anwendung zu gestatten als bisher; die Vorrichtung bezweckt, die auf der Kohle unter der Wirkung der Löthrohrflamme entstehenden Stoffe nicht mehr auf der Kohle selbst, sondern auf einer Glasplatte festzuhalten. Zur Erzeugung der Beschläge dient ein kurzes Stück Holzkohle, welches durch eine Schraubenvorrichtung unter einem stumpfen Winkel gegen ein längeres, vierkantig geschnittenes Kohlenstück gepresst wird, worauf das zur Aufnahme des Beschlages bestimmte Glasplättchen (von der Gestalt eines Objektträgers) liegt. Den auf der Glasplatte festgehaltenen Beschlag kann man unter dem Mikroskop auf seine Form genau untersuchen und eine Reihe mikroskopischer Reactionen hervorrufen, welche, gleichfalls unter Vergrösserung beobachtet, ungleich festere Schlüsse auf die Natur des Körpers zu ziehen gestatten, als bisher thunlich war. Vulpius erläutert die Vortheile dieser Vorrichtung an einigen Beispielen.

Salpeterhaltige Thierkohle. P. Kulisch[4]) macht darauf auf-

1) Pharm. Ztg. 1893, 417. 2) durch Pharm. Ztg. 1893, 88.
3) Pharm. Centralh. 1893, 305; die Vorrichtung ist ebenda, 723 abgebildet. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 573.

merksam, dass die Thierkohle, falls sie zur Entfärbung von Stoffen verwendet wird, die nachher auf Salpetersäure geprüft werden sollen, vorher selbst darauf untersucht werden muss. Es ist Kulisch trotz aller Bemühungen nicht möglich gewesen, eine von Oxyden des Stickstoffs völlig freie Thierkohle zu erlangen. Selbst wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser unter Druck führte nicht zu dem gewünschten Ziele. Wenn man grössere Mengen der so behandelten Thierkohle mit destillirtem Wasser, das keine Reaction zeigte, auskochte und die so erhaltene Flüssigkeit mittelst Diphenylamin prüfte, erhielt man, allerdings immer erst nach längerem Stehen, eine schwache Blaufärbung.

Maassanalyse.

Zur *Gehaltsbestimmung titrirter Säuren* empfiehlt E. Rimbach[1]) krystallisirten Borax. Die Leichtigkeit der Reindarstellung und Handhabung, sowie das hohe Molekulargewicht desselben, wodurch etwaige Wägefehler gegenüber dem meist üblichen wasserfreien Natriumcarbonat auf fast ein Viertel reduciert werden, spricht sehr für den Borax. 1 g krystallisirter Borax, gewogen in Luft mit Messinggewichten, entspricht 5,2391 cc Normalsäure. Ein Liter Normalsäure entspricht 190,872 g kryst. Borax. — Hierzu bemerkt Th. Salzer[2]), dass er bereits im Winter 1856—57 in einem Schreiben an Frdr. Mohr Boraxlösung als Grundlage der Alkalimetrie empfohlen, und dass Mohr davon auch in der zweiten Auflage seiner Titrirmethode Mittheilung gemacht habe. Salzer empfiehlt Methylorange als Indicator.

Th. Salzer[3]) schlägt weiterhin vor, eine Zehntel-Normal-*Boraxlösung als Grundlage der Acidimetrie* mit Lackmus als Indicator zu verwenden: man löst 19,1 g chemisch reinen Borax zu 1 Liter auf, so dass 1 cc dieser Lösung $^1/_{10000}$ g Mol. einer einbasischen Säure entspricht. Es ist nicht anzunehmen, dass dem gewöhnlichen prismatischen Borax mit 10 Mol. Wasser auch oktaedrischer Borax mit nur 5 Mol. Krystallwasser beigemischt wäre; um ganz sicher zu gehen, kann man den Glühverlust des Borax bestimmen oder das Salz aus der 3fachen Menge heissen Wassers umkrystallisiren. Um dann z. B. den Gehalt verdünnter Essigsäure zu prüfen, wird man 10 cc derselben mit Wasser auf 100 cc verdünnen, davon 10 cc nochmals auf 100 cc verdünnen, hiervon 25 cc mit einigen Tropfen empfindlicher Lackmustinctur versetzen und so lange Zehntel-Normal-Boraxlösungen zufügen, bis die zwiebelrothe Flüssigkeit bläulich roth wird. Da diese 25 cc verdünnter Säure 0,25 cc = 0,26 g Acidum aceticum dilutum entsprechen, also 0,078 g $C_2H_4O_2$ enthalten sollen, so müssen hierzu $\frac{0,0780}{0,0060}$ = 13,0 cc Boraxlösung gebraucht werden. (Ein Tropfen Zehntel-Normalsäure muss die zwiebelrothe Farbe wieder

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 171. 2) ebenda 436. 3) Pharm. Centralh. 1893, 205.

herstellen). In ähnlicher Weise ist der Gehalt anderer Säuren zu bestimmen.

E. Breutel[1]) empfiehlt *Kaliumdichromat als Urmaass für die Acidimetrie.* Das grob gepulverte Salz wird bis zum Braunwerden und beginnenden Schmelzen erhitzt. Man löst sodann etwa 2 g von dem im Exsiccator erkalteten Salz in wenig Wasser, setzt etwas Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt aus einer Bürette Barytwasser in etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ normaler Stärke hinzufliessen bis zum Farbenumschlag. Die Erscheinungen gleichen denen bei der Titrirung der Chloride mit Silberlösung und Kaliummonochromat. Zuletzt wird es braunroth, während die gelbe Farbe der Chromsäure in den Niederschlag eingegangen ist. Man berechnet den alkalimetrischen Werth des Barytwassers nach dem Versuchsergebniss und stellt darauf die Säuren als Normalsäuren ein.

Zur *Titerstellung der Normalsäuren* empfiehlt Neitzel[2]) das Natriummetall, welches allerdings, da es nicht luftbeständig ist, unter Petroleum gewogen werden muss. Man verfährt dabei derart, dass ein kleines Becherglas zu einem Drittel mit Petroleum, welches über den Siedepunct des Wassers erhitzt und durch Papier filtrirt war, anfüllt und tarirt. Alsdann schneidet man aus einer Stange Natrium ein Stück von 0,6—1,0 g heraus, so dass dieses ringsum frische Schnittflächen aufweist, ergreift dasselbe mit einer Pincette und lässt es in das tarirte Becherglas hineingleiten; die Gewichtsdifferenz ergiebt die Metallmenge. Nunmehr giebt man das gewogene Natrium mittelst Pincette ohne Beachtung der anhängenden Petroleumtheile in einen Kolben von etwa 300 cc, der 75 cc Weingeist (88—94 %) enthält, und verschliesst den Hals mit einem durchbohrten Stopfen, in dessen Durchgang ein mit Alkohol ausgespültes Glasrohr gesteckt ist. Die Wasserstoffentwickelung verläuft ruhig ohne Dampfbildung. Nach Beendigung der Reaction giesst man einige Kubikcentimeter Weingeist durch das Kühlrohr in den Kolben, spritzt auch noch den Stöpsel ab und verdünnt den Inhalt der Flasche mit etwa 100 cc destillirten Wassers. Das Gewicht des Natriums, vermehrt um den Factor $\frac{1000}{23}$, giebt den Verbrauch an Säure in Kubikcentimeter an, wenn dieselbe normal ist. Man wird daher von der empirischen, auf ihren Gehalt zu prüfenden Säure sogleich $^3/_4$ der berechneten Kubikcentimeter zu der Natriumhydroxydlösung fliessen lassen, den Rest aber tropfenweise hinzufügen, bis der Farbenumschlag des Indicators erfolgt. Das Natrium besitzt nun aber die bekannte Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydiren. Der Versuch lehrte, dass ein Stück mit frischen Schnittflächen von 0,710 g auf der Waage anfänglich eine Gewichtszunahme von 1 mg für jede dreiviertel Minute erfuhr. Die Manipulation des Zerschneidens, sowie des Einführens in das Becherglas dauert höchstens 15

1) durch Chem. Ztg. 1892, Rep., No. 29. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 422.

Secunden; das Mittel hiervon, während welcher Zeit also etwa die Flächen der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind, beträgt 7,5 Secunden; die Gewichtszunahme für ein Stück von 0,7 g würde sich also auf $^1/_{45}$, 7,5 = 0,17 mg stellen, eine Correctur, welche sich wohl anbringen lässt, gegenüber sonstigen Analysenfehlern aber kaum eine Rolle spielt. Nach dieser Methode sind manche sonst mögliche Fehlerquellen, wie Ueberspritzen beim Kochen, Verwendung von schwefelwasserstoffhaltigem Gas beim Glühen des Natriumcarbonats, mangelhaftes Umkrystallisiren der Oxalsäure etc. ausgeschlossen.

Zur *Titercontrole der Fehling'schen Lösung,* wenn man die Kupfersulfatlösung mit der alkalischen Seignettesalzlösung gemischt aufbewahrt, veröffentlicht A. Bornträger[1]) folgende Methode: Um zu dem genannten Zwecke eine genau 0,5 % Invertzucker enthaltende Lösung zu erhalten, kann man 19 g reine Saccharose[2]) mit Wasser und 10 cc Salzsäure von 1,188 spec. Gew. oder 20 cc Salzsäure von 1,10 spec. Gew. zu 100 cc lösen. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur werden 25 cc des Productes mit etwas Lackmustinctur versetzt, mit Alkalilauge neutralisirt und auf 1 Liter verdünnt. Diese Flüssigkeit enthält 0,5 g Invertzucker in 100 cc.

Gerrard's verbesserte Fehling'sche Lösung besteht aus 3 Flüssigkeiten, die für den Gebrauch zu gleichen Raumtheilen gemischt werden. Nr. 1 ist eine Lösung von 138,6 g krystallisirtem Kupfersulfat in 1 Liter. Nr. 2 ist eine Lösung von 350 g krystallisirtem Natrium-Kaliumtartrat und 150 g Aetznatron in 1 Liter. Nr. 3 ist eine Lösung von 66 g Kaliumcyanid (von ca. 98 % Gehalt) in 1 Liter. Zum Gebrauch werden 5 cc jeder der 3 Lösungen gemischt, mit 50 cc Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Während des Siedens lässt man die Zuckerlösung einfliessen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Sollte während der Reaction ein Niederschlag entstehen, so wäre von der Lösung Nr. 3 mehr zuzusetzen. Die Reaction soll empfindlicher sein als die Fehling-' sche Probe[3]).

Als *Ersatz für Lackmus* empfiehlt Ludewig[4]) eine mit verdünntem Alkohol im Verhältniss 1 : 10 hergestellte Tinctur der Wurzel von Perezia microcephalia. Die Tinctur besitzt eine tiefrothe Farbe; in saurer Flüssigkeit schlägt dieselbe in Gelb um, Alkali stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. (Sehr gross scheint die Empfindlichkeit dieses Indicators nicht zu sein; Ref. der Pharm. Centralh. 1893, 203).

Zur *Darstellung von Azolithminpapier* nach Halenke & Möslinger empfiehlt A. Hilger[5]) folgende Vorschrift: 0,2 g feingepulvertes Azolithmin (von Gehe & Co. in Dresden) werden in einer

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 600. 2) Nach Herzfeld's Vorschrift durch Fällen einer filtrirten Lösung von Hutzucker mit Alkohol in der Kälte, Waschen mit starkem Alkohol und Trocknen erhalten. 3) durch Pharm. Centralh. 1893, 70. 4) Pharm. Review 1893, 15. 5) Pharm. Ztg. 1893, 586.

500 cc haltenden, flachen Porzellanschale mittelst 250 cc siedend heissem, destillirtem Wasser und 1,15 cc Normalalkali in Lösung gebracht. Durch diese tiefblaue Tinctur werden Streifen von Schleicher & Schüll'schem Papier Nr. 595 (ausgesuchte, gleichmässig starke Bogen dieses Papieres in je 6 Streifen geschnitten) gezogen und auf Schnüren bei gewöhnlicher Temperatur in einem möglichst dunkel gehaltenen Zimmer getrocknet. Die Trocknung bis zur constant bleibenden blauvioletten Nüance nimmt zwei volle Tage in Anspruch. Von den so erhaltenen Streifen, welche zur Erhöhung der Gleichmässigkeit des Papieres vortheilhaft noch satinirt werden, sind die durch die Schnüre missfarbigen Ränder abzutrennen und die nach Bedürfniss noch weiter zerkleinerten Streifen, vor Luft und Licht geschützt, in Metall- oder Pappkästen aufzubewahren. — Eine empfindliche Azolithminlösung wird erhalten durch Auflösen von 0,1 g Azolithmin in 120 cc Wasser unter Zusatz von 7,5 cc $^1/_{10}$ Normal-Alkalilösung.

Pharmaceutische Apparate.

Aluminium-Schiffchen mit genau justirtem Gegengewicht — 8,5 g schwer — zum bequemen Abwägen von Pulvern auf der Receptirwaage bringt die Firma Marpmann & Schurig in Leipzig in den Handel [1]).

Pharmaceutisches Universal-Aräometer. Auf Anregung von P. H. Bon [2]) in Amsterdam wird durch Th. Marius in Utrecht ein Aräometer gefertigt und in den Handel gebracht, welches Bon als „Type-Vochtweger" bezeichnet und dem wir im Deutschen den Namen Universal-Aräometer geben möchten. Dasselbe ist so eingerichtet, dass es sowohl für Flüssigkeiten, die leichter als Wasser, wie auch für solche, welche schwerer als Wasser sind, verwendet wird. Die Länge des ganzen Instrumentes beträgt 36 cm (die des Skalentheils allein 20 cm), so dass ein Glascylinder von 40 cm Höhe und 4 qcm Querschnitt für die Anwendung des Instrumentes genügt; von Aether — als der leichtesten der in der Pharmacie in Frage kommenden Flüssigkeit — sind unter diesen Bedingungen 325 cc, von Schwefelsäure — als der schwersten Flüssigkeit — 150 cc erforderlich. Die Skala des auf eine Temperatur von 15° C. abgestimmten und mit einem Thermometer versehenen Instrumentes ist für die leichteren Flüssigkeiten in $^5/_{1000}$, für die schwereren in $^{10}/_{1000}$ getheilt. Ausser dieser Eintheilung ist an den Stellen, bis wohin das Aräometer in eine der (in der Niederländischen Pharmakopöe officinellen) Flüssigkeiten einsinken muss, noch eine kleine Marke angebracht und der Name der betreffenden Flüssigkeit hinzugesetzt, so dass man also beim Gebrauch des Instrumentes gar nicht in der Pharmakopöe nachzuschlagen braucht, welches specifische Gewicht dieselbe besitzen soll, weil das Aräometer alle nöthigen Angaben

1) Pharm. Centralh. 1893, 253. 2) Niederl. Tijdschr. voor Pharm. Chem. en Toxic. 1893 durch Pharm. Centralh. 1893, 180.

selbst trägt. — In dieser Ausstattung ist das Instrument zunächst natürlich nur dort anzuwenden, wo die Niederländische Pharmakopöe Gültigkeit hat; das dem Aräometer von Bon zu Grunde liegende Princip ist aber mit Leichtigkeit auch auf Instrumente anzuwenden, welche sich den Anforderungen anderer Pharmakopöen anpassen, so dass dessen Kenntniss von allgemeinerem Interesse ist.

Einen *neuen Dampfapparat mit Gasfeuerung* hat Gustav Christ in Berlin construirt[1]).

Eine *Neuerung an Einsatzgefässen für Dampfapparate* hat Gustav Christ[2]) angegeben. Derselbe hat die Dichtungsringe von Zinn an den Porzellangefässen derartig konstruirt, dass das Porzellan und das Zinn sich unabhängig von einander ausdehnen resp. zusammenziehen können, wodurch das Springen der Porzellangefässe beim Erwärmen vermieden wird und andererseits können die Porzellangefässe mittelst Bajonnettverschluss jetzt fest angezogen, also vom Dampf nicht mehr gehoben werden.

Ein *Schnell-Infundirapparat* ist der Firma E. A. Lentz in Berlin patentirt worden[3]).

Dick[4]) in Köln ist ein *„Destillirapparat mit Helmkühlung"* patentirt worden, welcher, für alle Destillate geeignet, jedenfalls auch dem Apotheker gute Dienste leisten wird. Der betr. Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen, dem Kühlhelm und dem Kochkessel; in letzterem ein besonderes Einsatzgefäss bei alkohol. bezw. äther. Destillaten. Der Destillir-Apparat, in jeder Grösse herstellbar, liefert z. B. pro Stunde 3 Liter destillirtes Wasser, er besitzt dabei eine Gesammthöhe von 550 mm und 320 mm Helmweite. Ein ganz besonderer Vorzug dieses Destillirapparates ist ferner der Ersatz der Kühlschlange durch einen Kühlhelm; letzterer ist sehr bequem zu reinigen und infolge dessen das Destillat stets tadellos.

Der *Hager'sche Dunstsammler* ist von M. Rücker[5]) modificirt worden.

Dörrapparat. Zum Trocknen von Kräutern u. s. w. hat die Maschinenfabrik von August Zemsch in Wiesbaden einen Dörrapparat construirt, der aus einem Dörrschacht mit 7 bis 9 übereinander gelagerten Horden besteht. Der Apparat wird auf den Kochherd gestellt, von dem er die Wärme empfängt, so dass ein rasches Trocknen der Kräuter, Gemüse, Obst, Pilze u. s. w. möglich ist. Nachdem die auf der untersten Horde liegenden Kräuter, welche die grösste Hitze empfangen, trocken sind, entfernt man diese Horde, worauf die darüber befindlichen selbstthätig um eine Stufe tiefer rücken; die mit frischem Material neu beschickte Horde wird nun zu oberst eingelegt, so dass der Trockenprocess

1) D. R. G. M. 18104; Pharm. Ztg. 1893, 723; Apoth. Ztg. 1893, 579 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1893, 41 (Abbildg.). 3) Apoth. Ztg. 1893, 578 (Abbildg.). 4) Pharm. Centralh. 1893, 495 (Abbildg.). 5) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 55.

auf diese Weise zu einem fortlaufenden wird. Der Apparat kostet 40 Mark [1]).

Einen *Etiquettenschrank mit verstellbaren Fächern* beschreibt Fr. Feldtmann in Leck (Schleswig) [2]).

Etikettenanfeuchter. Eine von G. Westphal in Celle hergestellte, patentirte Vorrichtung zum Anfeuchten von Briefmarken (Nasse Zunge) dürfte auch zum Anfeuchten der Etiketten in den Apotheken verwendbar sein [3]).

Ein *Gefäss zur selbstthätigen Herstellung von Jodtinctur* hat die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin in den Handel gebracht [4]).

Eine sehr praktische *Gipsbinden-Wickelmaschine* ist von dem Arbeiter Carl Lange in der Born'schen Apotheke in Königsberg construirt worden. Dieselbe ist von Kaehler & Martini in Berlin in den Handel gebracht [5]).

Kapselfalter. Zur *Anfertigung von Pulverkapseln* bringt Fr. Güntherodt jun. [6]) in Detroit einen kleinen metallenen, nickelplattirten Apparat in den Handel.

J. Durst [7]) beschreibt einen in England schon lange eingeführten *Kapselfalter,* welcher dem vorstehend erwähnten im Princip gleich, jedoch vorzuziehen ist, da durch Bewegbarkeit die Kapsel der Schachtellänge angepasst werden kann. — Ein noch einfacherer Kapselfalter, ebenfalls in England viel gebraucht, ist ein kleines Tischchen mit zwei Platten von verschiedener Länge, wovon immer die eine als Fuss dient.

Das *Oeffnen der Pulverkapseln* zu erleichtern und das Aufblasen derselben zu vermeiden hat ein ungenannter Leser der Südd. Apoth.-Ztg. dieser unter Beilegung von Proben einige beachtenswerthe Vorschläge gemacht. Von den Mustern enthalten die einen Fasern von Bambusrohr, andere ca. 5 mm breite, 50 mm lange Abschnitzel von dünner weisser Pappe, die beide aus der gefalteten Kapsel herausstehen und so durch einen Zug zur Seite das Oeffnen der Kapsel behufs Einbringens der Füllung ermöglichen. Diese kleinen Kapselöffner könnten bereits in der Fabrik in die Kapseln gesteckt werden oder der Receptar bereitet sich gelegentlich eine Anzahl Kapseln in der Weise vor. Statt dieser Kapselöffner kann natürlich eben so gut, einem alten Vorschlage Hager's folgend, das Oeffnen der Kapseln durch einen kleinen Hornspatel geschehen, den man zwischen den beiden letzten Fingern der rechten Hand hält [8]).

Eine *Laboratoriumspresse,* deren Pressbacken aus glasirter Porzellanmasse gefertigt sind, ist, nach Angaben von O. N. Witt [9]) hergestellt, von Kähler & Martini in Berlin zu beziehen.

---

1) Südd. Apoth. Ztg. 1893 durch Pharm. Centralh. 1893, 467. 2) Pharm. Ztg. 1893, 779 (Abbildg.). 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 89. 4) Pharm. Ztg. 1893, 794 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1893, 39; Pharm. Ztg. 1893, 25 (Abbildg.). 6) Pharm. Centralh. 1893, 314 (Abbildg.). 7) Pharm. Centralh. 1893, 400. 8) ebenda 711. 9) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 1694; Pharm. Centralh. 1893, 566.

Fuller's Pastillenformer besteht aus einer Platte von Glas, Metall oder Hartgummi, in welcher eine Anzahl (50) Oeffnungen von gleichem Durchmesser gemacht sind. Zu dieser Platte gehört eine mit eben so viel Pflöcken versehene Platte; die Pflöcke passen genau in die Oeffnungen der anderen Platte. Zum Gebrauch wird die durchlochte Platte auf eine glatte Fläche gelegt und die Pastillenmasse mit dem Spatel in die Oeffnungen gestrichen. Setzt man nun diese Platte auf die mit den Pflöcken versehene, so werden die Pastillen aus ihren Höhlungen gehoben und bleiben auf den Pflöcken so lange liegen, bis sie so weit trocken geworden sind, dass man sie ohne Schaden wegnehmen kann. Namentlich für kleine Mengen von Pastillen soll der von A. G. Neumann in New-York, Broadway 1180, gefertigte Apparat gute Dienste leisten [1]).

Von neueren Constructionen für *Pastillen-Comprimirmaschinen* scheint die von Fritz Kilian in Berlin gefertigte Maschine „Simplex" (patentirt) sehr brauchbar zu sein. Dieselbe kostet 30 Mk. mit den Bestandtheilen für eine Pastillengrösse; die Bestandtheile für jede andere Grösse kosten 7 Mk., ein Fülltrichter 75 Pf. [2]).

An der *Dieterich'schen Pillenmaschine* ist von R. Liebau in Chemnitz als Neuerung eine dicke, mattgeschliffene Glasplatte angebracht, auf welcher der Pillenstrang ausgerollt wird. Die sehr brauchbare Dieterich'sche Pillenmaschine, welche sich bekanntlich dadurch auszeichnet, dass das untere Schneidezeug muldenförmig, das obere gewölbt ist, so dass der Pillenstrang während des Zerschneidens nicht ausgleiten kann und die fertigen Pillen nicht wegrollen können, hat durch diese Glasplatte noch gewonnen, da hierdurch die Reinhaltung des Apparates erleichtert, und ein stets sauberes Aussehen erzielt wird [3]).

Von der Firma Fritz Kilian in Berlin wird unter dem Namen „Unicum" eine *Pillenmaschine* in den Handel gebracht, welche zugleich für Receptur und für weniger forcirten Fabrikbetrieb dienen kann. Dieselbe ist eine wesentlich vereinfachte Construction der Kilian'schen Patentpillenmaschine und ist infolge dieser Vereinfachung wesentlich billiger [4]).

August Zemsch in Wiesbaden bringt seit einiger Zeit ein neues Modell einer *Schrot- und Pulverisirmühle* mit Vorbrecher in den Handel, die insbesondere für pharmaceutische Zwecke eingerichtet ist [5]).

Tarirte Standgefässe. E. Dünnenberger [6]) bespricht den auch anderweit anerkannten Nutzen, die Vorrathsgefässe (Flaschen, Büchsen, Kästen etc.) in den Apotheken mit der Tara zu versehen, und macht dabei gleichzeitig den praktischen Vorschlag,

---

1) durch Pharm. Centralh. 1893, 539. 2) Pharm. Post 1893, 69; Pharm. Centralh. 1893, 243. 3) Pharm. Centralh. 1893, 562. 4) Pharm. Ztg. 1893, 292 (Abbildg.). 5) Apoth. Ztg. 1893, 24 (Abbildg.). 6) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1893 No. 29.

die genannten Behältnisse auch mit einer Notiz über den Fassungsraum, bezogen auf das betreffende Arzneimittel, zu versehen. Dünnenberger hat auf die Behältnisse zu klebende Papierzettel im Auge; die Pharm. Centralh. empfiehlt für Standgefässe aus Glas und Porzellan die sog. Glasätztinte (Ph. C. 27, 646) zu verwenden.

Neue Salbenbüchsen. Die Firma Bach & Riedel in Berlin bringt in jüngster Zeit Salbenbüchsen in den Handel, die durch ihr elegantes Aeussere und Beachtung aller an eine Salbenbüchse zu stellenden Anforderungen eine Besprechung an dieser Stelle rechtfertigen. Die Salbenbüchsen sind aus Milchglas gepresst, und der obere Rand ist nicht abgeschliffen, sondern glatt und abgerundet ausgepresst; der innere Theil der Salbenbüchse ist ganz cylindrisch und unten abgerundet gearbeitet, so dass die Salbe mittelst des Fingers leicht und bequem bis auf den letzten Rest aus einer solchen Büchse herauszunehmen ist. Todte Ecken, in die man mit dem Finger nicht hineinkommt und in denen stets Salbenreste zurückbleiben, sind bei diesen Salbenbüchsen sowohl am Boden, wie am oberen Rande völlig vermieden. Die Reinigung solcher Büchsen ist daher auch eine äusserst leichte und einfache. Diese Salbenbüchsen haben weisse oder rothe, sehr elegant aussehende Deckel aus starkem Celluloid, die sich leicht abnehmen und aufsetzen lassen, dabei völlig indifferent gegen alle möglichen Arzneimittel sind, was von den früheren Deckeln aus Zinkblech ja nicht zu sagen war, und durch Feuchtigkeit nicht leiden, während Holzdeckel sich dadurch ziehen und Sprünge bekommen [1]).

Eine *neue Suppositorienpresse* hat A. J. Tschishewsky [2]) construirt.

Der *Stopfen-Exsiccator* von L. Schubbert [3]) ist bestimmt, hygroskopische Substanzen während der Aufbewahrung trocken zu halten; dieselbe dürfte deshalb nicht nur für Apotheken, sondern auch für chemische Laboratorien und für Sammlungen geeignet sein. Der Stopfen-Exsiccator, welcher auf jedes Gefäss passend eingeschliffen werden kann und nur einen mässigen Preis haben soll, wird von der Glasfabrik Limberg & Co. (Inh. August Kattentidt) in Gifhorn hergestellt.

Taxir-Rolle. Diese kleine Vorrichtung macht das zeitraubende und oftmals störende Herumblättern in der Arzneitaxe ganz entbehrlich. Sämmtliche Preise der Arzneitaxe sind auf ein starkes, aufgewickeltes Band aus Stoff und Papier gedruckt. Um einen Preis zu suchen, zieht man das Band so weit von der Rolle ab, bis derselbe zum Vorschein kommt; eine in dem Apparat befindliche Feder zieht das Band von selbst wieder in den Apparat zurück. Die Taxir-Rolle mit der (österreichischen) Arzneitaxe

1) Pharm. Centralh. 1893, 129. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 272. 3) Beschreibung und Abbildung in Pharm. Centralh. 1893, 710.

ist zum Preise von 3 fl. 50 kr. von Carl Franke in Wien zu beziehen [1]).

Von der *Thein'schen Schleuder mit den neuesten Verbesserungen* (Universalschleuder) und ihrer Anwendung giebt C. Thein [2]) eine eingehende Beschreibung.

Eine *Maschine zum Absieben von Pulvern* hat die Maschinenfabrik von Aug. Zemsch in Wiesbaden construirt. Der Apparat, auf welchen die vorhandenen Siebe aufgesetzt werden, ist auf einem Holzgestell befestigt und wird durch Drehen einer Kurbel in Bewegung gesetzt. Die dadurch ausgelöste Bewegung ist oscillirend, entspricht also vollständig der Bewegung der Siebe, welche man diesen mit den Händen mitzutheilen pflegt [3]).

Trichter zum Abfüllen dickflüssiger oder breiiger Stoffe; D. R.-P. 71 860 für Gustav Robinsohn in Löbtau-Dresden [4]).

Eine *Neuerung an Trichtern* ist Albert Diehl in München patentirt worden. Der kegelförmige Theil des innen und aussen geriefelten Trichters ist mit Löchern versehen, so dass die durch Papier filtrirte Flüssigkeit auch auf der äusseren Seite des Trichters abfliessen kann [5]).

Einen *gläsernen Filtrirtrichter mit geradlinig und krummlinig verlaufenden, nach innen vorstehenden Rippen* hat die Firma von Poncet, Glashüttenwerke in Berlin, hergestellt. Weil bei diesem Trichter die Rippen kräftig nach innen vorstehen, wird die Beschleunigung des Filtrirens sich mit demselben besser erreichen lassen, als mit denjenigen, bei welchen die Rinnen eingeätzt oder nur wenig vertieft sind. Heisse Flüssigkeiten werden diese Trichter nicht vertragen, da sie gepresst und sehr stark im Glase gehalten sind [6]).

Einen *Glastrichter mit Luftabführungs-Canal,* der aussen an seinem Hals eine Rinne besitzt, wie man dieses oft bei Blechtrichtern findet, fertigen die Glashüttenwerke Adlerhütten in Penzig i. Schl. [7]).

Seihtrichter, an Stelle der bisher gebräuchlichen Seihtücher zu verwenden, wurden von der Firma Robinsohn & Albrecht, Dresden-A., Rosenstrasse 6, auf Anregung von A. Schneider [8]) hergestellt.

Töllner's Kalt-Trocken-Apparat [9]) ermöglicht die Austrocknung aller Art Drogen und Präparate, sowie die Trockenhaltung solcher ohne Erwärmung. Als Wasser anziehende Substanz wird gebrannter Kalk verwendet, und zwar befindet sich derselbe nach dem Princip von Hempel oberhalb der zu trocknenden Waaren, damit die trockene specifisch schwerere Luft zu Boden sinken und die feuchte, leichtere Luft nach oben verdrängen kann. Durch eine einfache Vorrichtung wird verhindert, dass der zer-

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 93. 2) Apoth. Ztg. 1893, 536 (Abbildg.). 3) Pharm. Centralh. 1893, 567. 4) Pharm. Ztg. 1893, 780 (Abbildg.). 5) D. R.-P. 69583. 6) Pharm. Centralh. 1893, 514 (Abbildg.). 7) ebenda 64 (Abbildg.). 8) Beschreibung und Abbildung in Pharm. Centralh. 1893, 525. 9) Pharm. Centralh. 1893, 645.

fallene Kalk in den Trockenraum stäuben kann, und die Erneuerung des Kalkes erfolgt von aussen. Da bei dieser Art des Trocknens keine Erwärmung stattfindet, so tritt auch beim Trocknen von Stoffen, welche flüchtige Bestandtheile enthalten, kein Verlust an diesen ein, und die Oxydation ist auf das geringste Maass herabgedrückt, weil die Luft im Apparat sich nicht fortwährend erneuert. Der Apparat eignet sich deshalb ganz besonders zum Trocknen von narkotischen Kräutern, Gewürzen, aber natürlich auch jeder anderen Substanz, ferner zur Aufbewahrung hygroskopischer Stoffe, wie Acidum phosphoricum glaciale, Acidum trichloraceticum, Extracta narcotica sicca, dann der leicht schimmelnden Pflaster, wie Empl. Belladonnae, Cantharidum, Conii, Hyoscyami u. s. w. Agar-Agar wird schnell brüchig, so dass es gepulvert werden kann, Safran wird in kurzer Zeit so trocken, dass er im Porzellanmörser zu Pulver gerieben werden kann. Waldmeister, frisch in den Apparat gebracht und ausgetrocknet, erscheint so gut conservirt, dass er sich wie frischer Waldmeister zur Bereitung von Bowle eignet. Manna lässt sich in kurzer Zeit so austrocknen, dass sie bequem in Speciesform gebracht, sowie gepulvert werden kann. Mutterkorn dürfte nach vollständigem Austrocknen durch nachheriges Aufbewahren in luftdicht schliessenden Gefässen am besten zu erhalten sein. Der Kalt-Trockenschrank eignet sich ferner auch zum Trocknen von Pastillen, namentlich solcher mit Lakritzen, Cachou, zur Herstellung von Natrium carbonicum siccum und Natrium sulfuricum siccum, ferner zum Austrocknen von Seife, zur Herstellung von Pulver; die grob geraspelte Seife wird im Apparat kalt ausgetrocknet, dann zu feinem Pulver gerieben. Das Austrocknen von Moschus ist nach dem Verfasser auch im Kalt-Trockenschrank in einfacher Weise auszuführen; (dieses dürfte sich aber im Apothekenbetrieb natürlich nicht empfehlen, da der Trockenschrank den Moschusgeruch nie wieder verlieren würde; hierzu ist jedenfalls ein improvisirter Schwefelsäure-Exsiccator, der nach dem Gebrauch nöthigen Falls zerschlagen werden kann, praktischer. Ref. der Pharm. Centralh.).

Ein neues *Tropfglas* von Lamprecht besitzt die an vielen anderen derartigen Vorrichtungen vorhandene Einrichtung, dass die Flasche durch Drehung des Stöpsels geöffnet oder geschlossen werden kann. Der Stöpsel dieses neuen Tropfglases ist jedoch hohl und an dem Griff des Stöpsels, welcher kugelig gestaltet ist, befindet sich die Luftzuführungsöffnung. Durch Zuhalten mit dem Finger kann man das Abtropfen der Flüssigkeit sofort unterbrechen. Weil der äussere Theil des Stöpsels Kugelform hat, lässt sich das neue Tropfglas bequem zubinden [1]).

Ein *Tropfkork für Arzneiflaschen* ist F. L. von Hirsch [2]) in Düsseldorf patentirt worden; derselbe wird in verschiedenen

1) D. R.-P. 65683. 2) Pharm. Ztg. 1893, 521; Pharm. Centralh. 1893, 566; Apoth. Ztg. 1893, 615 (Abbildg.).

Grössen für Gläser von 5 bis 15, 20 bis 50 und 60 bis 100 g passend hergestellt.

Tropfenzähler. Um kleinere Tropfen zu erzielen, haben die Erfinder der Traube-Kattentidt'schen Tropfgläser das von ihnen genommene Patent dahin erweitert, dass der kegelförmige, wagerechte Stöpselansatz anstatt in eine Kugel, wie beim Hauptpatent, in ein Ellipsoïd oder ein Paraboloïd ausläuft [1]).

Tupfapparat zur tropfenweisen Abgabe von Flüssigkeiten; D. R.-P. 71518 für Fritz Römhildt in Karlsruhe. Ein kegelförmiger Ventilstift tritt aus dem geschlossenen Boden eines Behälters heraus und wird von einer im Innern des Behälters angebrachten Schraubenfeder in Verschlussstellung gedrückt. Wird nun auf den Stift ein Druck ausgeübt, so quillt ein Flüssigkeitstropfen aus der frei werdenden Oeffnung hervor. Der Apparat soll angewendet werden, um für den Fall eines Insektenstiches oder einer ähnlichen Verletzung ein Arzneimittel, z. B. Ammoniakflüssigkeit, auf die Wunde zu träufeln.

Die *Medicinmessflasche* von S. Sachs in Berlin hat einen Hohlstöpsel, der zur Abgabe bestimmt abgemessener, die Grösse eines Tropfens übersteigender Flüssigkeitsmengen dient. Der durch Einlauföffnungen mit den Hohlrinnen der Flasche durch Drehung zu verbindende und wiederum abzuschliessende Hohlstöpsel kann seine, einem bestimmten Maasse entsprechende Füllung dadurch abgeben, dass er entweder durch Stellung der Oeffnungen gegenüber der Auslaufrinnen des Flaschenhalses oder durch den oben offenen und mit Ausgussrinnen versehenen Untertheil bei Drehung des eingeschliffenen und mit Oeffnungen versehenen Obertheiles entleert wird [2]).

Zur *Dosirung stark wirkender Tropfen* empfiehlt A. Schneider [3]) *graduirte Augenpipetten als Hohlmaasse.* — J. Mulfinger [4]) empfiehlt, stark wirkende Tropfen in cylindrischen *graduirten Tropfenmaassgläsern* nach Art der englischen „minim measures" zu verabreichen. In der Preisliste von F. Newbery and sons, London E. C. 1—3 King Edward street, sind solche Tropfenmaass-Stehcylinder zum Preise von 30 Pf. das Stück aufgeführt. Ganz verschwinden dagegen sollten die diversen Sorten Patenttropfgläser, welche auch ausnahmslos sehr unpraktisch sind und deren Hauptmangel die Unzuverlässigkeit des Gewichts der Tropfen ist.

Flaschenverschluss mit Tropfenzähler; D. R.-P. 70403 für Friedrich Grösche in Ilmenau i. Thür. Der Flaschenhals einer Tropfflasche der durch Patent No. 36587 geschützten Art enthält zwei einander gegenüberliegende untere Kanäle, ferner zwei um 90° hierzu versetzte obere Schnäbel. An dem Stöpsel befinden sich unten zwei einander gegenüberliegende längere Kanäle und oben zwei einander gegenüberliegende kürzere Kanäle, welche um weniger als 90° von einander entfernt liegen. Diese Einrichtung

1) D. R.-P. 65295, Zus. zu 56919. 2) D. R.-P. 70950.
3) Pharm. Centralh. 1893, No. 45. 4) ebenda 1393 S. 669.

bewirkt, dass bei Gegenüberstellung bestimmter Canäle die Flüssigkeit in Tropfenform, bei Gegenüberstellung der anderen Canäle in Strahlenform ausfliesst, während in Zwischenstellungen der Flaschenhals abgeschlossen ist.

Einen *Stöpselhalter*, der einen sicheren Verschluss für zu bewegende Glasstöpselflaschen abgeben soll, haben Lübbert und Schneider erfunden und unter Patentschutz gestellt. Derselbe wird aus federndem, verzinntem oder vernickeltem Draht in verschiedenen Grössen hergestellt und ist für jegliche Art von Glasstöpselgefässen, soweit sie flache, sogenannte Deckelstöpsel haben, verwendbar, also sowohl für trockene Substanzen, wie auch für Flüssigkeiten, da der Stöpselhalter den Glasstöpsel so fest in den Flaschenhals drückt, dass keine Flüssigkeit auslaufen kann, wenn das Gefäss umgedreht wird. Dieser Verschluss wird für Reise- und ärztliche Handapotheken, für Reagentien-Kästchen etc. recht praktisch sein. Der Stöpselhalter wird von der Firma Bach & Riedel in Berlin S. hergestellt und in den Verkehr gebracht [1]).

Luftdichter Controlverschluss für Verbandstoffbüchsen. Die von Pannwitz [2]) ersonnene Vorrichtung besteht in einem mittelst Gummiring gedichteten Deckel, welcher eine Gummikappe trägt, die nach der Sterilisirung bei der Abkühlung nach innen gedrückt wird, woran man sieht, dass die Büchse wirklich im Dampf gewesen ist, luftdicht schliesst und inzwischen nicht geöffnet worden ist. Richtig sterilisirte und schliessende Büchsen lassen sich nur durch Abnehmen der Gummikappen öffnen. Die durch Gebrauchsmuster geschützte Vorrichtung wird durch die Firma Bach & Riedel in Berlin vertrieben.

Einen *Sterilisirungsapparat für Verbandmittel (Ssamowar-Sterilisator)* beschrieb L. Lewschin [3]).

Chemische Apparate.

Einen *Apparat zum wirksamen Auswaschen von Niederschlägen auf dem Filter* hat Forbes [4]) beschrieben.

Einen einfachen *Apparat zur Verhütung des Ausströmens von Leuchtgas in Laboratorien*, nachdem die Gasflammen in Folge irgend eines Zufalles verlöschten, hat A. v. Schulten [5]) angegeben.

Einen *Apparat zur makroskopischen Besichtigung von Untersuchungsstoffen* hat Krönig [6]) construirt. Der Apparat ist erhältlich bei Rob. Muencke, Berlin.

Der *dochtlose Benzinbrenner* von G. Barthel ist zum Preise von 16 Mk. (einschliesslich der Nebenapparate dazu) durch die Firma Gustav Barthel, Dresden-A., Blasewitzerstrasse 37c, zu beziehen [7]).

Bunsenbrenner mit Benzingas. Zur Erzeugung von Benzingas

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 333; Ph. Ztg. 1893, 369; Apoth. Ztg. 1893, 300 (Abbildg.) 2) Pharm. Centralh. 1893, 589. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 6. 4) Chem. News 1892, 55; Pharm. Centralh. 1893, 252 (Abbildg.). 5) Pharm. Centralh. 1893, 252. 6) ebenda 481. 7) Pharm. Centralh. 1893, 286; Pharm. Ztg. 1893, 348 (Abbildg.).

empfiehlt Adolph Schmidt[1]) folgende Methode: Eine Wulff-'sche Flasche wird bis reichlich zur Hälfte mit Benzin beschickt und das kurze, nicht in die Flüssigkeit tauchende Rohr mit dem Bunsenbrenner, das andere bis auf den Boden des Gefässes reichende mit einem Blasebalg verbunden. Der Blasebalg soll zur Erzeugung eines gleichmässigen Gasstromes sich am besten eignen, wenn er einer Belastung von 20 Pfund entspricht. Setzt man nun den Blasebalg durch Treten mit dem Fusse in Bewegung, so sättigt sich die demselben entströmende Luft in der Wulff'schen Flasche mit Benzindampf und soll ein zur Erzielung einer sehr heissen Bunsenflamme vortrefflich geeignetes Gasgemisch abgeben. In der kälteren Jahreszeit soll es vortheilhaft sein, dem Benzin $^1/_8$ seines Gewichtes Aether zuzusetzen, um ein leichteres Gemisch zu erhalten. Der Benzinverbrauch soll sich bei Verwendung eines Doppelbrenners auf 60,0 g pro Stunde Brenndauer belaufen.

H. Král[2]) warnt vor dieser Vorrichtung wegen ihrer Gefährlichkeit.

Universalsparbrenner mit 1 bis 6 Flammen, welche durch einen seitlichen Hebel so weit zurückgedreht werden können, dass nur noch eine kleine nicht zurückschlagende Zündflamme brennen bleibt, wurden von Röher in Jena in den Handel gebracht[3]).

Eine *Bürette mit automatischer Nullpuncteinstellung und mit Vorrichtung zur automatischen Füllung* hat die Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau (Thür.) construirt[4]).

Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin hat an den vor einer Reihe von Jahren aufgekommenen *Flaschenbüretten* Verbesserungen angebracht, welche es verhindern, dass z. B. Flüssigkeit in den Gummiball geschleudert wird; zu dem Zwecke ist das obere Ende der Bürette, an dem der Gummiball angebracht ist, zu einer feinen Capillare ausgezogen worden. Wird bei einer derartig eingerichteten Flaschenbürette der Druck auf den Gummiball aufgehoben, so tritt die Luft ganz allmählich in kleinen Blasen durch die Ausflussspitze in die Bürette ein, und ein Ueberspritzen der Flüssigkeit in den Gummiball oder ein Abfallen von Tropfen aus der Abflussspitze ist vollständig ausgeschlossen[5]).

Ein leicht bewegliches *Dampfbad*, welches überall da hergestellt werden kann, wo strömender Dampf zur Verfügung ist, hat Gooch[6]) construirt.

Einen *Dampfüberhitzer nach V. Meyer* für Laboratoriumszwecke brachte die Firma C. Desaga in Heidelberg in den Handel[7]).

Einen *Destillationsapparat für Ammoniak* nach Kjeldahl's Verfahren zur Stickstoffbestimmung, bei welchem die wie Erlenmeyer-'sche geformten Kochflaschen, in denen die Natronlauge haltige

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893 No. 17; durch Pharm. Ztg. 1893, 339.
2) Pharm. Ztg. 1893, 411. 3) Pharm. Centralh. 1893, 565. 4) Chem. Ztg. 1893, 1566; Pharm. Centralh. 1893, 693; Pharm. Ztg. 1893, 705 (Abbildg.).
5) Chem. Ztg. 1893, 454. 6) Chem. Centralbl. 1892, II, 695; Pharm. Centralh. 1893, 252. 7) Pharm. Centralh. 1893, 564.

Flüssigkeit gekocht wird, aus Kupfer gefertigt waren, hat die Firma Ehrhardt und Metzger in Darmstadt in den Handel gebracht.[1])

Einen *Apparat zur Bestimmung von Ammoniak durch Destillation* hat Fr. Stolba[2]) angegeben.

Einen zuverlässigen *Destillir aufsatz für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*, um jedes Ueberspritzen von Lauge selbst bei stürmischer oder stossweise erfolgender Destillation sicher zu verhindern, hat Max Müller[3]) angegeben.

Einen *Laboratoriumsapparat zur Ausführung von Destillationen mit überhitztem Wasserdampf* hat B. Jaffé[4]) construirt. Der Apparat beruht darauf, dass die Verbrennungsproducte einer Gasflamme in die zu destillirende Flüssigkeit eingesogen werden. Der Verfasser bezeichnet den Apparat unter Anderem als sehr geeignet für die Bestimmung des Glyceringehaltes in Rohglycerinen, da man, weil nach derselben Methode wie im Grossen arbeitend, ein der im Grossbetrieb zu erwartenden Ausbeute ziemlich genau entsprechendes Resultat erhält.

Kommt es nicht auf eine Trennung der Fractionen an, sondern will man nur wissen, wieviel Substanz zwischen den verschiedenen Temperaturgraden übergeht, so kann man nach A. Tigerstedt[5]) die *fractionirte Destillation* dadurch sehr vereinfachen, dass man die Flüssigkeit in ein auf eine feine Briefwaage gestelltes Kölbchen destillirt. Der Zeiger giebt die jeweilige Gewichtszunahme an. Man kann auf dem getheilten Kreise den Stand des Zeigers für jeden Temperaturgrad notiren.

Zur *Verhütung des Springens von Einschmelzröhren* bringt Ullmann[6]) die zugeschmolzenen Glasröhren in eine fest und dicht verschraubbare Mannesmann'sche Röhre, in die er gleichzeitig eine gewisse Menge Aether, Benzin oder sonst eine passend gewählte Flüssigkeit bringt; der Gegendruck der Gase dieser Flüssigkeiten schützt die Einschmelzrohre vor dem Zerspringen. Verfasser verwendete in den mitgetheilten Versuchen 70 cc Aether oder Alkohol; Wasser ist nicht dazu verwendbar, da es bei hoher Temperatur Glas stark angreift.

Einen *einfachen Extractionsapparat für analytische Arbeiten* beschreibt W. Büttner[7]) Der Apparat zeichnet sich dadurch aus, dass er nur einen Korkverschluss hat, und dass man ihn selbst herstellen kann; seit ungefähr 5 Jahren wird derselbe bei der Kgl. chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden angewendet.

Der *Extractionsapparat* von Holde gestattet die Extraction von Substanzen beliebiger Consistenz (flüssig oder breiig) und

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 564. 2) Chem. Ztg. 1893, Rep. 111. (Abbildg.) 3) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 229; Pharm. Centralh. 1893, 327. (Abbildg.) 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 123. 5) ebenda 172. 6) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 274. 7) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 634; Pharm. Centralh. 1893, 723. (Abbildg.)

dürfte sich daher besonders für Fettbestimmungen in flüssigen Fett-Emulsionen voraussi chtlich auch bei Milch eignen. Dieser Apparat wird von Kähler & Martini in Berlin angefertigt.[1])

Für *Extractionsapparate zum Ausziehen von Flüssigkeiten* giebt Bremer[2]) zwei neue Constructionen an, von denen die eine für Extractionsmittel bestimmt ist, welche specifisch leichter sind als das Lösungsmittel der zu extrahirenden Substanz, während die andere für specifisch schwerere Extractionsmittel angewendet wird. Die Apparate sind verwendbar in der Analyse, auch für Milchanalyse, sowie ferner auch für Darstellung von Präparaten, wozu dieselben in etwas grösseren Maassen, aus Metall gefertigt, Anwendung finden. Die Apparate werden von Joh. Greiner in München fabricirt.

Der von A. Smetham angegebene *Apparat zur Extraction flüssiger Stoffe* mittelst Aether u. s. w., den van Ledden-Hulsebosch (s. Galenische Präparate, Extracta) für seine sogenannte Perforationsmethode ebenfalls anwendete, ist von Blass[3]) vereinfacht und dahin abgeändert worden, dass auch höher siedende Extractionsflüssigkeiten zur Anwendung kommen können, sowie solche, die schwerer sind als Wasser, z. B. Chloroform.

Eine weitere Vereinfachung an diesem Apparat hat Bosman[4]) angegeben.

Eine mit gutem Erfolg erprobte *Modification des Soxhlet'schen Extractionsapparates* hat L. Carcamo[5]) veröffentlicht. Der mehr handliche und weniger leicht zerbrechliche Apparat wurde von L. Fichutmüller, Glasbläser der kgl. landwirthschaftlichen Station in Mailand, hergestellt.

Schleicher & Schüll in Düren beabsichtigen, *Hülsen* aus einem Stück, zur Aufnahme der im Soxhlet'schen Aetherextractionsapparat auf Fett oder Harz zu analysirenden Substanzen, in den Handel zu bringen.

Soxhlet'sche Extractionsapparate von Metall (Messing, vernickelt) brachte die Firma Dr. Bender u. Hobein in München in den Handel.[6])

Gehärtete Filter. Die bisherigen, aus dickerem Filtrirpapier gefertigten, gehärteten Filter liessen bei Verwendung mit Saugvorrichtung (Luftpumpe) an den Knickungen Luft durch. Diesem Uebelstande begegneten Schleicher u. Schüll in Düren (Rheinland) durch Verwendung eines dünneren Filtrirpapieres. Bei Trichtern von 60° Winkel sind die neuen gehärteten Filter selbst bei scharfer Faltung derselben sehr brauchbar, da die kleineren derselben direct als Ersatz des Platinconus beim Filtriren mit der

---

1) Chem. Ztg. 1892, Rep. 275; Pharm. Centralh. 1893, 64. (Abbildg.)
2) Pharm. Centralh. 1893, 724. (Abbildg.) 3) Beschreibung und Abbildung in Pharm. Ztg. 1893, 426; Pharm. Centralh. 1893, 566. (Abbildg.)
4) Pharm. Ztg. 1893, 426. 5) Bollet. Chim. Farm. 1893, 517; Pharm. Ztg. 1893, 669. (Abbildg.) 6) Pharm. Centralh. 1893, 565.

Luftpumpe, ferner als Unterfilter für grosse Faltenfilter verwendbar sind. Weitere Vorzüge der gehärteten Filter sind folgende: Die grössten mit Niederschlägen gefüllten Filter können ohne zu reissen vom Trichter abgehoben werden; ein Niederschlag kann, ohne dass Papierfasern in denselben gelangen, vom Filter abgeschabt werden; die Filter können wiederholt (natürlich für denselben Zweck) gebraucht werden, da sie sich (durch Abspritzen mit Wasser aus der Spritzflasche) abwaschen lassen; alkalische Laugen, concentrirte Salpetersäure, 25 %ig. Salzsäure, concentrirte Lösungen von Zinnchlorür, Zinnchlorid, Antimonchlorür, Zinkchlorid und ähnliche ätzende Flüssigkeiten können durch gehärtete Filter filtrirt werden. — *Stärkefreies Filtrirpapier.* Da fast alle Filtrirpapiere Stärkemehl enthalten und dieser Umstand bei manchen Analysen (insbesondere solchen mit Kohlenhydraten) störend sein kann, bringen Schleicher u. Schüll [1]) ein Filtrirpapier in den Handel, welches aus gänzlich stärkefreiem Material hergestellt worden ist.

Raikow [2]) beschreibt eine *selbstthätige Vorrichtung zum Filtriren und zum Auswaschen* von Niederschlägen mit kaltem oder heissem Wasser.

Gasentwickelungsapparate. Zur *Erzeugung eines fortdauernden Kohlensäure-Stromes* empfehlen Greiner & Friedrichs [3]) einen Cylinder aus durchlässiger Thonmasse, gefüllt mit einer Säure in der durch Abbildung wiedergegebenen Art in einem mit einer Lösung von Natriumbicarbonat gefüllten Gefässe aufzuhängen. In dem Maasse, wie die Säure den Thoncylinder durchdringt, wird fortdauernd eine schwache Kohlensäure-Entwickelung stattfinden.

Ein neuer *Schwefelwasserstoff-Apparat* für analytische Laboratorien wird von L. L. de Koninck [4]) beschrieben. Ersetzt man das Schwefeleisen durch weissen Marmor, so kann der Apparat natürlich auch zur Darstellung von Kohlensäure dienen; mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird man Wasserstoff erhalten.

Unter Zugrundelegung des Principes des von L. de Koninck angegebenen *Schwefelwasserstoff-Apparates* hat Franz Meyer [5]) einen Apparat zusammengestellt.

Einen neuen *Gasentwickelungsapparat*, der sich je nach Beschickung für Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Kohlensäure eignet, hat O. Hergt [6]) beschrieben.

Nach einem bereits früher für eine Pipette für starkriechende Stoffe wie Bromwasser benutzten Princip ist ein patentirter *Heber* construirt worden. [7])

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 644. 2) Chem. Ztg. 1893, 1565; Pharm. Centralh. 1893, 695. (Abbildg.) 3) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, Heft 4; Pharm. Centralh. 1893, 252. (Abbildg.) 4) Chem. Ztg. 1893, 1099; Pharm. Centralh. 1893, 506. (Abbildg.) 5) Chem. Ztg. 1893, 1242. 6) Chem. Ztg. 1893, 1599; Pharm. Centralh. 1893, 693. (Abbildg.) 7) Beschreibung und Abbildg in Pharm. Ztg. 1893, 128 u. 206.

Einen *regulirbaren Heber,* der leicht zusammenzusetzen, bequem zu handhaben und leicht zu reinigen ist, beschreibt Ebert.[1])

Als einfachsten und bequem zu handhabenden *Heber* für Flüssigkeiten aller Art (ätzende, giftige), wie auch für scharfe Trennung von Niederschlägen empfiehlt B. Hirsch[2]) den kürzeren Schenkel des Hebers umzubiegen. Gefüllt wird der Heber in umgekehrter Richtung durch den längeren Schenkel mit der abzuhebernden oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit. Ist der Heber gefüllt, so wird der kürzere Schenkel mit dem Finger, der längere mittelst eines Korkes oder bei Gummischlauch durch Zusammendrücken verschlossen. Nun kann man den kürzeren Schenkel wieder frei machen und den Heber umkehren, ohne dass etwas ausläuft. Ist der Heber in die Flüssigkeit gesenkt und der längere Schenkel auch wieder geöffnet, so läuft die Flüssigkeit klar ab, weil der Bodensatz nicht aufgerührt wird.

Neue *Heber* hat M. Rücker[3]) erfunden und sich patentiren lassen.

Eine bemerkenswerthe Verbesserung bilden die Heber (für Säuren und andere ätzende oder giftige Flüssigkeiten) nach der Construction Duffesboch in Köln, welcher denselben unten am Ausfluss einen Hahn giebt, der zu Anfang geschlossen wird, während oben auf dem Knie eine kleine Saugpumpe aufgesetzt ist, durch deren Bethätigung die Ansaugung der Flüssigkeit erfolgt.[4])

Eine neue *Hebervorrichtung* wird in No. 14 der Deutschen Drogisten-Zeitung beschrieben. Das Füllen des Heberrohres mit der zu hebernden Flüssigkeit wird hier mit Hülfe zweier Hähne bewirkt. Zum Entleeren von Ballons u. s. w. dürfte der Apparat, welcher nicht patentirt ist und von jedem Klempner nach eigener Angabe angefertigt werden kann, jedenfalls beachtenswerth sein.[5])

Klemmen zum Festhalten von Röhren, Büretten etc. von verschiedenstem Durchmesser hat die Firma Hugershoff in Leipzig in den Handel gebracht. Dass Röhren von verschiedener Dicke damit festgehalten werden können, beruht darauf, dass die beiden Enden der Klemme nach derselben Richtung ausgebogen sind, so dass sich die eine etwas kleinere, rund gebogene, völlig in die andere etwas grössere eckige hineinlegen kann. Als weiterer Vorzug dieser neuen Klemme ist zu erwähnen, dass dieselbe eine Führung hat, dass also ihre beiden Backen nicht schief auf einander zu stehen kommen. Die feststehende Backe trägt zwei Stifte, welche durch entsprechende Löcher in der beweglichen Backe hindurchgehen.[6])

Eine *verschiebbare Saugklemme,* construirt von Vorstaedter, welche unter dem Namen Neptunklemme von der Firma

---

1) Chem. Ztg. 1892, 1955; Pharm. Centralh. 1893, 64. (Abbild.) 2) Südd. Apoth. Ztg. durch Pharm. Centralh. 1893, 64. (Abbildg.) 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, 54. 4) Apoth. Ztg. 1893, 489. 5) Pharm. Ztg. 1893, 292. (Abbildg.) 6) Pharm. Centralb. 1893, 564.

Heldt & Wien in Königsberg i. Pr. gefertigt wird, ist bestimmt, da Anwendung zu finden, wo sich der Arzt aus einer an die Wand gehängten Flasche und einem Gummischlauch einen Irrigator improvisiren muss. Die Neptunklemme dient wie jeder gewöhnliche Quetschhahn zum Schliessen elastischer Schläuche, erfüllt jedoch noch den Zweck, die Flüssigkeit aus dem Behälter in den Schlauch zu saugen, also den Schlauchheber in Betrieb zu setzen.[1])

Eine nach Angaben von Gärtner construirte *Kreiselcentrifuge* bringt seit einiger Zeit die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in den Handel.[2])

Ueber die *Verwendung des Heynemann'schen Sedimentirungs-Apparates (Centrifuge mit Wasserbetrieb) im Laboratorium* berichtete M. Mansfeld. Der Apparat ist von Lenoir und Forster in Wien in den Handel gebracht.[3])

Bekanntmachung der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission vom 26. Juli 1893 betr. die Aichung von chemischen Messgeräthen. Bes. Beilage zu No. 30 des Reichs-Gesetzblattes.[4])

Die *deutsche Maass- und Gewichtsordnung.* Laut Abänderung der Artikel 1, 2, 3 und 5 der Maass- und Gewichtsordung durch Gesetz vom 26. April 1893 (Reichsgesetzblatt No. 15) sind das Meter und das Kilogramm die Grundlagen des Maasses und Gewichtes. Der tausendste Theil des Meter heisst das Millimeter, der hundertste Theil des Meter heisst das Centimeter; tausend Meter heissen das Kilometer. Hundert Quadratmeter heissen das Ar; zehntausend Quadratmeter oder hundert Ar heissen das Hektar. Der tausendste Theil des Cubikmeter heisst das Liter; der zehnte Theil des Cubikmeter oder hundert Liter heissen das Hectoliter. Zulässig ist die Bezeichnung von Flächen oder Räumen durch die Quadrate oder Würfel des Centimeter oder des Millimeter. (Die von früher her noch geduldeten Benennungen wie Pfund, Centner, Meile, oder s. Z. neu eingeführten, im öffentlichen Gebrauch aber nie üblich gewordenen Bezeichnungen wie Stab für Meter, Kette für 10 Meter, Strich für Millimeter sind demnach in Wegfall gebracht worden.)[5])

Ein *Minimalgasgebläse,* welches in das Luftrohr des Blasetisches mit einiger Reibung eingesteckt und nur ganz wenig Platz wegnimmt, beschreibt H. Schiff[6]) Dasselbe kann von Zambelli & Co. in Turin bezogen werden.

Ein neues *Polarisationsrohr* hat Hanus[7]) construirt; dasselbe ist an beiden Enden stark erweitert, so dass zurückbleibende Luftblasen unsichtbar werden und die Ablesung nicht stören.

Bei dem durch Franz Bingler in Ludwigshafen a. Rh. zum Patent angemeldeten *„aseptischen Quetschhahn"* ist ein elastisches Rohr verwendet, welches an der Stelle, welche der Druck-

1) Berl. klin. Wochenschr. 1892, 1206. 2) Pharm. Ztg. 1893, 324. (Abbildg.) 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, 392. 4) Abdruck in Pharm. Centralh. 1893, 482. 5) Pharm. Centralh. 1893, 288. 6) Chem. Ztg. 1893, 1485; Pharm. Centralh. 1893, 695. (Abbildg.) 7) Chem. Ztg. 1893, Rep. 275.

wirkung der Quetschvorrichtung ausgesetzt wird, mit einer Verstärkung versehen ist, um ein selbstthätiges Oeffnen des elastischen Rohres nach Aufhebung der Druckwirkung zu sichern.[1])

Eine *Quetschvorrichtung für Capillarpipetten* zum Aufsaugen giftiger oder unangenehm riechender Flüssigkeiten hat die Firma Hugershoff in Leipzig in den Handel gebracht.[2])

Hoare[3]) hat eine besondere Form für *Reagirgläser* angegeben; die eingeblasene Kugel dient zur Verhütung des Ueberkochens.

Zur Unterbringung der Reagensgläser hat die Firma Dr. Bender und Hobein in München sehr gefällig aussehende *Reagensglas-Etagèren* eingeführt. Dieselben bestehen aus vier pyramidenartig angeordneten quadratischen Rahmen, welche eine Anzahl, den Lichttüllen ähnliche Vorrichtungen tragen, in welche man die Reagensgläser einsetzt. Durch entsprechendes Zusammen- oder Auseinanderbiegen kann man diese Tüllen für Reagensgläser verschiedener Weite tauglich machen. Dieselben Tüllen finden auch Anwendung zur Aufnahme verschiedener Apparate, wie Chlorcalciumröhren, Waschflaschen, Trockenapparate für Elementaranalysen u. s. w.[4])

Rohrheizapparat. Mit diesem neuen Apparate kann man, ohne dass ein Dampfkessel nöthig wäre, jede beliebige Menge einer Flüssigkeit zum Kochen bringen, abdampfen oder destilliren. Der Apparat besteht aus einer mit destillirtem Wasser gefüllten, endlosen Rohrleitung, welche an einer Stelle, wo die Rohrleitung spiralig gewickelt ist, erhitzt wird und ihre Wärme an einer anderen Stelle derselben der zu verdampfenden oder zu destillirenden Flüssigkeit mittheilt. Die Firma F. A. Wolff & Söhne in Heilbronn, welche diese Apparate baut, fertigt zwei Arten derselben, erstens solche, bei denen die Rohrleitung von oben in das Abdampf- oder Destillirgefäss hineinreicht (Rohrheizapparat mit Heizschlange), wie es die Abbildung zeigt, und zweitens solche, bei denen die Heizfläche unten am Abdampfgefäss angebracht ist (Rohrheizapparat mit Doppelboden).[5])

Ein schon früher in ähnlicher Form benutztes Princip eines *Rückflusskühlers* hat Noyes[6]) abermals verwendet, indem er es mit einem Liebig'schen Kühler verband.

Einen neuen *mechanischen Rührer*, der durch eine mit der Wasserleitung in Verbindung stehende Turbine getrieben wird, hat O. N. Witt[7]) angegeben. Der Apparat ist bei Kähler & Martini in Berlin erhältlich.

Ein von Pannwitz construirter und von der Firma Bach & Riedel in Berlin in den Verkehr gebrachter *Sterilisations- und Desinfectionsapparat* wird im Haushalt zur Zubereitung von Speisen

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1893, 481. 2) Pharm. Centralh. 1893, 564. 3) Chem. Ztg. 1893, 286. 4) Pharm. Centralh. 1893, 564. 5) Südd. Apoth. Ztg. 1893, 519. 6) Durch Pharm. Centralh. 1893, 64. (Abbildg.) 7) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 1694.

aller Art, zur Sterilisirung von Kindermilch, zur Herstellung von Conserven vortheilhaft verwendet. Ebenso kann derselbe zur Sterilisirung von Verbandstoffen, auch von Arzneien dienen, aber auch zur Desinfection inficirter Kleidungsstücke u. s. w.[1])

Statt der schwerfälligen *Stative* empfiehlt Gooch[2]) an verschiedenen passenden Stellen des Laboratoriumstisches kleine Metallplatten versenkt zu befestigen, in welche die Stäbe, welche die Ringe, Klemmen etc. tragen, jederzeit eingeschraubt werden können.

Thermometer für hohe Temperaturen. Bei Thermometern, welche Temperaturen über 360° (bis 450°) anzeigen sollen, füllte man bisher den Raum über der Quecksilbersäule mit Sticksoff; der beim Steigen der Quecksilbersäule zusammengedrückte Stickstoff verhinderte durch den ausgeübten Druck ein Sieden des Quecksilbers. Neuerdings hat nun die physikalische Reichsanstalt in Charlottenburg aus einer besonders widerstandsfähigen Sorte Jenaer Glas (59 III.) Thermometer hergestellt, welche über der Quecksilbersäule mit flüssiger Kohlensäure gefüllt sind. Hierdurch wird das Sieden des Quecksilbers bei hohen Temperaturen natürlich gleichfalls verhindert und diese Thermometer gestatten Temperaturmessungen bis 550°.[3])

Robert Muencke in Berlin fertigt die hochgradigen Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C. in zwei Sorten: a) Mit Nullpunct und Eintheilung von 100 bis 550° C. in ganzen Graden. b) Mit Nullpunct und Eintheilung von 100 bis 550° C. von 5 zu 5 Graden, sogenannte Fabriksinstrumente.[4])

Neuerdings wurden von W. Niehls in Berlin (Vertreter Otto Scheibe, Berlin, Freienwalderstr. 13) bis 550° brauchbare, über dem Quecksilber mit Kohlensäure gefüllte Stabthermometer aus dem Jenaer Borosilicatglas 59 III angekündigt, welche künstlich alt gemacht sind, so dass eine grössere Aenderung ihrer Angaben nicht zu erwarten ist.[5])

Einen *Thermostaten* für niedrige Temperaturen, für Heizung mittelst Gas, Petroleum oder Spiritus eingerichtet und mit einem neuen äusserst empfindlichen Membranregulator und einer Vorrichtung für feuchte Kammer versehen, hat die Firma C. Desaga in Heidelberg in den Handel gebracht.[6])

Thonfilter nach W. Pukoll hat die Firma C. Desaga in Heidelberg in den Handel gebracht. Dieselben werden mittelst der Wasserluftpumpe luftleer gemacht, in die zu filtrirende Flüssigkeit eingetaucht, worauf dieselbe keimfrei in den Innenraum der Flasche filtrirt.[7])

Einen neuen *Trockenschrank* hat Max Kaehler[8]) construirt. Doppelwandige Trockenschränke sind deshalb nur im Kleinen

1) Pharm. Centralh. 1893, 589. 2) Chem. Centralbl. 1892, II. 695; Pharm. Centralh. 1893, 252. (Abbild.) 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 1815. 4) Pharm. Centralh. 1893, 329. 5) Pharm. Centralh. 1893, 724. 6) Pharm. Centralh. 1893, 564. 7) Pharm. Centralh. 1893, 564. 8) Pharm. Centralh. 1893, 38; Pharm. Ztg. 1893, 25. (Abbildg.).

zweckmässig, weil bei grösseren sich Feuchtigkeit im oberen Theile der Wandungen ansammelt und das Verrosten der eisernen Wände mit sich bringt; auch bei kleinen wird dies nur dann vermieden, wenn die Grundfläche ein Quadrat ist. Um nun die durch eine Flamme erzeugte Wärme für den inneren Raum eines Trockenschrankes möglichst vollkommen auszunutzen, wird im Boden desselben eine oben abgeflachte Pyramide aus Kupferblech mit einem etwa 2,5 cm abstehenden, oben und unten offenen Mantel umgeben, und durch die Seitenwände desselben in schräger Richtung 4 Röhren in das Innere der Pyramide geführt. Wird unter die Pyramide in angemessener Entfernung eine Flamme (Petroleumlampe oder Bunsenbrenner) gestellt, so werden Decke und Seitenwände stark erhitzt, die Rauchgase entweichen durch die Röhren, diese ebenfalls stark erhitzend, und die zwischen Pyramide und Mantel befindliche Luft wird gleichfalls erwärmt und in aufsteigende Bewegung versetzt. Um die durch die vier seitlichen Abzugsröhren entweichende Wärme zur Erwärmung der Luft im Schrank auszunutzen, sind dieselben im Innern des Schrankes in die Höhe geführt worden und münden ca. 8 cm oberhalb desselben ins Freie. Auf diese Weise kann in einem Trockenschrank mit 51 cm im Quadrat Bodenfläche und 60 cm Höhe mittelst eines Leuchtbrenners, der gleichzeitig als Lichtquelle dient, eine Temperatur von 75° C. erzielt und gleichmässig erhalten werden. Mit einem guten Petroleumbrenner lässt sich eine Temperatur von 55—60° C. erzielen. Solche Heizvorrichtungen, von der Firma Kaehler & Martini angefertigt, lassen sich auch in die üblichen einfachen Trockenschränke einsetzen, doch lässt sich auch aus einer einfachen Holzkiste auf diese Weise ein Trockenschrank herstellen.

Nach ähnlichen Principien hat Max Kaehler[1]) einen *doppelwandigen für Füllung mit Heizflüssigkeiten eingerichteten Trockenschrank* construirt.

Als *Heizflüssigkeit für Trockenschränke* empfiehlt Max Müller[2]) verdünntes Glycerin. Wird käufliches Glycerin vom spec. Gew. 1,23 mit Wasser in dem Verhältniss von 3 Vol. Glycerin und 1,1 Vol. Wasser gemischt, so erhält man eine Flüssigkeit, die ein spec. Gew. von 1,175 besitzt und bei 110 bis 111° siedet. Man erzielt hiermit im doppelwandigen Trockenschrank eine constante Temperatur von 106°.

Auch G. Christ[3]) beschreibt einen neuen *Trockenschrank*. Die Wärmequelle ist mit einem Luftschacht umgeben, in welchem die Luft durch Seitenausstrahlung des Ofens erwärmt und nach denjenigen Schichten des Trockenapparates regulirbar hingeleitet wird, welche je nach ihrer Lage im Trockenapparat sonst beim Trocknen zurückbleiben. Auf diese Weise ist mittelst einfachen Rohrsystems eine möglichst vollkommene gleichmässige Wärmevertheilung erreicht worden. Für die Entfernung der Wasser-

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 269; Pharm. Centralh. 1893, 328. (Abbildg.) 2) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 270. 3) Pharm. Centralh. 1893, 39.

dämpfe ist durch möglichste Circulation der Luft im Trockenapparate und durch Absaugen der Wasserdämpfe gesorgt. Die Circulation geschieht durch den erwähnten Heissluftschacht, und das Absaugen der Wasserdämpfe besorgt der Ofen, indem er nach aussen hermetisch verschlossen und mit dem Trockenschrank entsprechend verbunden, beim Brennen die Wasserdämpfe absaugen muss.

Waagen. Die bekannte *Mohr'sche Waage zur Bestimmung des specifischen Gewichts* ist von Sartorius in Göttingen in folgender Weise abgeändert worden: An Stelle der früher üblichen Einschnitte in der oberen Kante des Messingbalkens, in welche die Reiter eingesetzt wurden, sind nunmehr vergoldete Stahlcylinder mit fein ausgeschliffenen, gehärteten Schneiden seitlich in den Balken eingesetzt worden, auf welche die Reiter gehängt werden [1]).

Eine *Reitersicherung an analytischen Waagen* ist A. Verbeek durch Gebrauchsmuster geschützt worden und wird von der Firma A. Verbeek & Peckholdt in Dresden angefertigt. Durch diese kleine Vorrichtung, die auch nachträglich an jeder analytischen Waage angebracht werden kann, wird das so häufig vorkommende störende Abspringen des Reiters von der Reiterschiebestange bei unvorsichtiger Berührung derselben völlig vermieden, so dass der Nutzen dieser Vorrichtung sofort einleuchtet [2]).

Ein neues *Wägeschiffchen* ist von W. Prausnitz angegeben worden; dasselbe soll das Abwägen von Substanzen in fester oder flüssiger Form und das Einfüllen derselben in Kolben etc. erleichtern. Diese Wägeschiffchen werden von der Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach (Thür.) hergestellt [3]).

Wägeschalen und Schiffchen von Aluminium mit Gegengewichten (Tara) zum schnellen Abwägen von irgend welchen Stoffen im Laboratorium, hat Röher in Jena eingeführt [4]).

Zur *Erleichterung beziehentlich Beschleunigung des Wägens auf chemischen Waagen* hat C. Schierholz [5]) eine von ihm Vorwaage genannte Vorrichtung angegeben, mittelst welcher man das Gewicht der zu wägenden Gegenstände ungefähr feststellt, so dass man nur noch nöthig hat, auf der chemischen Waage die Centi- und Milligramme zu ermitteln. Der Apparat besteht in einer Federwaage, auf deren Bügel man den Gegenstand setzt, der nun die Feder nach unten drückt, worauf man an einer Scala das Gewicht abliest. Die Vorwaage fertigt das Institut für Präcisionsmechanik von Jos. Nemetz in Wien.

Auch schlägt Schierholz [5]) für analytische Zwecke eine *Modification der Gewichte* vor. Sein Gewichtssystem beruht auf der Zahl 8, und jedes Gewicht ist stets die Hälfte von dem nächst grösseren, weshalb er diese Art Gewichte auch Halbgewichte

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 566. 2) ebenda 272 (Abbildg.) 3) ebenda 724 (Abbildg.). 4) ebenda 565. 5) Chem. Ztg. 1893, 1268; Pharm. Centralh. 1893, 567.

nennt. Eine Bezeichnung brauchen diese nicht zu tragen, da die verschiedenen Serien aus verschiedenen Metallen (dünnes Aluminiumblech für die Milligramme, dann dünnes Goldblech für die nächstfolgenden, ferner dickeres Platinblech, dann vergoldete, darauf platinirte Messinggewichte) hergestellt sind. Die grösseren Gewichtssorten sind zweckmässig unten mit einer Höhlung versehen, so dass jedes auf den Kopf des schwereren Gewichtes gesetzt werden kann, wodurch genaues Centriren möglich wird. Nach Angabe von Schierholz arbeitet es sich sehr bequem mit diesen Halbgewichten.

Eine neue *Wasserstrahl-Luftpumpe* haben Greiner & Friedrich in Stützerbach angefertigt [1]).

B. Specieller Theil.

1. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Chlor.

Fehlerquelle bei der volumetrischen Bestimmung von Chloriden mit Silbernitrat. W. G. Young [2]) hat gefunden, dass die Temperatur und das Volumen der zu titrirenden Lösung von wesentlichem Einfluss auf die Resultate sind. Bei grossem Volumen oder bei höherer Temperatur wird mehr Silberlösung verbraucht, als im entgegengesetzten Falle.

Chlorwasserstoffsäure. Spencer U. Pickering [3]) hat eine nochmalige genaue Bestimmung der *specifischen Gewichte von wässeriger Chlorwasserstoffsäure,* verglichen mit dem Gehalt derselben an HCl, vorgenommen und legt die Resultate seiner Untersuchung in folgender Tabelle nieder:

Specifische Gewichte der Chlorwasserstoffsäure bei 15°; Wasser von 15° = 1.

% HCl	Spec. Gew.
44,345	1,21479
43,136	1,21076
41,901	1,20430
41,212	1,20204
39,831	1,19703
37,596	1,18687
34,464	1,17138
25,260	1,12479
19,688	1,09675
14,788	1,07255
6,382	1,03150

1) Pharm. Centralh. 1893, 327 (Abbildg.). 2) Chem. Ztg. 1893, 337.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 26, 377.

Von grossem Interesse ist ferner eine vom Verfasser aufgestellte Tabelle über die Gefrierpuncte wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoffsäure. Mittelst dieser Tabelle hat Verfasser die Existenz einer Reihe von *Hydraten der Chlorwasserstoffsäure* sehr wahrscheinlich gemacht, so mit 6—8—10 H_2O, welche vordem angezweifelt wurden. Ein Di- und Trihydrat wird von vielen Autoren als existirend angenommen. Es war allerdings bekannt, dass die Stärke der Säure, welche bei 760 mm Druck unverändert destillirt, fast genau mit der Zusammensetzung $HCl + 8H_2O$ übereinstimmt. Es war gleichfalls bekannt, dass Roscoe und Dittmar durch ihre Versuche gezeigt haben, dass die Zusammensetzung der nach der Destillation in der Retorte zurückbleibenden Säure mit dem Druck wechselt, sowie dass die Stärke der Säure, welche beim Hindurchleiten eines Luftstromes durch dieselbe nicht verändert wird, mit der Temperatur wechselt. Diese Resultate sind nach Verfasser jedoch weit entfernt, die Nichtexistenz von Hydraten in der Lösung zu beweisen, vielmehr hat Berthelot aus dem geringen Betrag der Veränderung in der Zusammensetzung bei beträchtlichen Aenderungen von Druck und Temperatur den stärksten Beweis für das Vorhandensein von Hydraten in diesem Falle hergeleitet. Wenngleich Verfasser von der Existenz der Hydrate mit 6—8—10 H_2O überzeugt ist, so hält er dennoch weiteres Beweismaterial, wie es sich z. B. aus einer vollkommenen und genauen Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen ergeben könnte, nothwendig, bevor diese Annahme als genügend sicher gestellt betrachtet werden kann.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt für den Artikel *Acidum hydrochloricum* folgende Fassung vor:

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit; dieselbe giebt mit Silbernitratlösung einen weissen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag und entwickelt „beim Erwärmen" mit Braunstein Chlor.

Wird 1 cc Salzsäure mit 3 cc Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Mit fünf Raumtheilen Wasser verdünnt, darf Salzsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht gebläut „und" innerhalb fünf Minuten durch Baryumnitratlösung, selbst nicht nach Zusatz von Jodlösung bis zur schwachgelben Färbung verändert werden.

„Wird Salzsäure mit Ammoniakflüssigkeit bis zu schwach saurer Reaction abgestumpft, so darf durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erfolgen".

10 cc einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 — 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden.

„Das spec. Gewicht der Säure sei 1,124. Sie enthalte in 100 Theilen 25 Theile Chlorwasserstoff. 5 cc müssen demnach 38,5 cc Normal-Kalilauge sättigen".

Vorsichtig aufzubewahren.

Begründung der veränderten Fassung: Der erste Abschnitt des Textes soll stets nur die Eigenschaften des betreffenden Körpers angeben, um seine Identität festzustellen. Nun erkennt man die Salzsäure an ihrer Farblosigkeit, Klarheit, Flüchtigkeit und dem Verhalten zu Silbernitrat und Braunstein. Das specifische Gewicht kommt aber, und ebenso der Gehalt an Salzsäure nur einer bestimmten und zwar der von dem Arzneibuche verlangten Säure zu. Diese Angaben gehören also zu den Prüfungsvorschriften und sind deshalb in Verbindung mit dem letzten Absatze gebracht worden.

Von mehreren Seiten ist darauf aufmerksam gemacht, dass die Prüfung der Salzsäure mit Schwefelwasserstoff schärfer wird, wenn die Säure vorher annähernd mit Ammoniak gesättigt wird; dementsprechend ist die Prüfungsart mittelst Schwefelwasserstoffwasser verändert und aus Zweckmässigkeitsgründen aus dem dritten Absatze fortgelassen und in einem besonderen Abschnitte beschrieben [1]).

Dieselbe Commission schlägt für den Artikel *Acidum hydrochloricum dilutum* folgende Fassung vor:

Eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser.

Eine klare, farblose Flüssigkeit von 1,061 spec. Gew. „Sie enthalte in 100 Theilen 12,5 Theile Chlorwasserstoff. 10 cc müssen demnach 38,5 cc Normal-Kalilauge sättigen.“

Die vorgeschlagenen Veränderungen sind nur redactioneller Art. Eine Bestimmung des Gehaltes an Chlorwasserstoff dürfte ebenso zu fordern sein, wie bei anderen Säuren und ist deshalb dem letzten Absatze eingefügt worden.

Nach Mittheilung von J. E. Gerock [3]) ist sowohl die rohe wie auch die reine *Salzsäure* nicht selten selenhaltig. Das Selen stammt aus den zur Herstellung der Schwefelsäure verwendeten selenhaltigen Kiesen und geht als selenige Säure in die Schwefelsäure über; aus dieser geht es dann als Selenchlorür in die Salzsäure über. Man wird gegenwärtig wohl in den meisten Fällen in roher Salzsäure, welche einige Zeit gestanden hat, den rothen Niederschlag von Selen wahrnehmen können. — Bringt man in selenhaltige Salzsäure ein Stück Kupferblech, so wird dieses sehr rasch aufgelöst, indem das Selen dem Kupfer gegenüber die Rolle des Chlorüberträgers spielt, während ein pulveriger Rückstand, aus spröden glänzenden Schuppen bestehend, zurückbleibt. Wird dieser Rückstand (Selenkupfer, eventuell mit Arsenkupfer) nach dem Trocknen im Glasrohre im langsamen Luftstrom erhitzt, so entweichen unter Erglühen des Rückstandes Dämpfe, die sich im kalten Theile der Röhre als braunrother Beschlag ansetzen, während sich andererseits Kupferoxyd bildet. Der den Beschlag enthaltende Theil der Röhre wird abgetrennt, der Be-

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 212 (die Aenderungen sind durch „ “ angedeutet).
2) Apoth. Ztg. 1893, 338. 3) Journ. der Pharm. von Elsass-Lothr. 1893, 177.

schlag durch Königswasser in Lösung gebracht und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird zum Nachweis des Selens in Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit zusammengebracht; es entsteht ein rother Niederschlag von Selen, während die Lösung bei Gehalt der Salzsäure an Arsen das letztere enthält.

F. Martius[1]) hat im Verein mit Lüttke folgende Methode zur *quantitativen Bestimmung der Salzsäure im Magensaft* ausgearbeitet. Es wurde bestimmt in 10 cc 1. die Gesammtacidität durch Titrirung des unfiltrirten Mageninhalts mit Phenolphtaleïn (A), 2. die event. vorhandenen freien Säuren durch Titrirung mit Tropäolin (B), 3. der Gesammtchlorgehalt des Inhalts (a) und 4. die fixen Chloride desselben (b). Die Titrirung geschieht mit Rhodanammonium nach Fällung des Chlors durch eisenammoniakalaunhaltiges saures Silbernitrat, und zwar bei a am Magensaft direct und bei b am Extract des getrockneten und verkohlten (und daher der Salzsäure beraubten) Inhalts. a—b giebt daher den Werth der gesammten vorhandenen Salzsäure an. (Die Methode ist ausführlich in Deutsch. med. Wochenschr. 1891, No. 49 mitgetheilt.) — Folgende Ergebnisse wurden mit der genannten Methode erhalten: 1. Bei der normalen Verdauung existirt ein erstes Stadium, in welchem Milchsäure, keine Salzsäure gebildet wird, nicht. Milchsäure wird während der ersten Stunde der Verdauung nur dann gefunden, wenn sie fertig mit der Nahrung eingeführt wird (Fleischmilchsäure). 2. Schon wenige (5) Minuten nach der Nahrungsaufnahme ist die secernirte Salzsäure quantitativ nachweisbar; sie allein bestimmt, falls nicht Säuren mit der Nahrung in den Magen gebracht sind, die Acidität. Dies gilt für jede Art der Nahrung, sicher auch für das amylumreiche Probefrühstück. Die als frei secernirte Salzsäure wird jedoch unmittelbar im statu nascendi an das Eiweiss der Nahrung gebunden. Trotz der stetig wachsenden Acidität ist sie also zunächst für die bekannten Farbstoffreactionen nicht nachweisbar. Der Zeitpunct, in welcher die Salzsäure frei bleibt (nicht wird!), hängt ceteris paribus von der Menge des eingeführten Nahrungseiweiss ab. 3. Organische Säuren, insbesondere Milchsäure, treten in solchen Mengen, dass sie Acidität nachweisbar bedingen, nur unter pathologischen Verhältnissen und auch dann nur bei Stagnation in den späteren Stunden nach der Nahrungsaufnahme auf. Sie können unter diesen Bedingungen sehr hohe Werthe erreichen. 4. Die Salzsäure wird als solche und zwar frei secernirt. Alle anderen Vorstellungen sind unhaltbar.

Die vielen bekannten Methoden zur *Bestimmung der Salzsäure im Magensafte* geben die gesammte Salzsäure an, gestatten aber nicht die gesonderte Bestimmung der freien und der (an Eiweiss) gebundenen Salzsäure. Die einzige Methode, welche diese Aufgabe erfüllt, ist nach Tschlenoff[2]) die von Winter-Hayem, die in

1) durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 218. 2) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 1892, 735.

Folgendem besteht: a) 5 cc Magensaft werden mit einem Ueberschuss Natriumcarbonat versetzt auf dem Dampfbad eingedampft, der Rückstand gelinde geglüht, mit salpetersaurem Wasser aufgenommen, zur Vertreibung der Kohlensäure aufgekocht und die Lösung (welche das gesammte Chlor enthält) mit Silbernitrat titrirt. b) 5 cc Magensaft werden verdampft und der Rückstand schwach geglüht; die Chlormenge entspricht den Chloriden, welche der Nahrung und dem Schleime des Magens entstammen. c) 5 cc Magensaft werden verdampft und zur Verjagung der freien Salzsäure noch eine Stunde auf dem Dampfbade stehen gelassen, dann erst wird überschüssiges Natriumcarbonat zugesetzt und wie bei a verfahren.

a—c = freie Salzsäure.

c—b = an organische Stoffe gebundene Salzsäure.

Die Congo-Reaction zeigt nach Tschlenoff zu hohe Werthe für die freie Salzsäure; der positive Ausfall der Phloroglucin-Vanillin-Reaction zeigt immer physiologisch freie Salzsäure (d. h. solche, die auf Zusatz von Pepsin Fibrin verdauen hilft) an.

Die Frage, ob *Ammoniak im Mageninhalte vorkommt,* wurde bisher nur für gewisse Krankheitszustände (chronische Nephritis) bejaht, dagegen für die gewöhnlichen Fälle verneint. Thatsächlich finden sich aber unter normalen und pathologischen Verhältnissen nicht zu unterschätzende Quantitäten der Base, bei Vorhandensein von Salzsäure, in Form von Ammoniumchlorid. Die von Th. Rosenheim[1]) angestellten Versuche ergaben, dass in den Magensäften Gesunder in allen Phasen der Verdauung und nach Einnahme der verschiedensten Nahrungsmittel gewisse Mengen Ammoniak, meist 0,1—0,15 p. m. vorhanden waren. In diesen Grenzen schwankten auch die Werthe bei vielen Magenkranken; sie wurden aber auch gelegentlich höher als 0,15 ‰ gefunden. In salzsäurehaltigen Magensäften war dementsprechend mehr als doppelt so viel Salzsäure (im Verhältniss 17 : 36,5) durch die Base zu Ammoniumchlorid gebunden. Die so neutralisirten Salzsäuremengen betrugen für gewöhnlich mindestens 10 % der im Filtrat nachweisbaren Gesammtmenge. — Da Ammoniumchlorid als ein nicht zu unterschätzender Bestandtheil des Magensaftes hiermit erwiesen ist, so können die bisher bekannten *Salzsäurebestimmungen*, welche darauf beruhen, dass man das Gesammtchlor und das an organische Basen gebundene Chlor feststellte, dann letzteres von ersterem subtrahirte, keine vollkommen genaue Resultate geben. Das Ammoniumchlorid wird hier als Salzsäure gerechnet, mithin wird der Werth für die Säure stets zu gross gefunden. — Rosenheim schlug zum Nachweis des Ammoniaks folgendes Verfahren ein: 10 cc des filtrirten Magensaftes wurden enteiweisst, indem nach vorsichtiger Neutralisation und späterem Zusatz von einem Tropfen Essigsäure concentrirte Tanninlösung so lange tropfenweise zugesetzt wurde, bis keine Trübung mehr

1) durch Deutsch. Med. Ztg. 1893, 435.

entstand. Bei erneuter Filtration war das Filtrat gewöhnlich klar. Wo dies nicht der Fall war, wurde noch einmal neutralisirt und vorsichtig von Neuem Essigsäure zugesetzt, bis eine Ausfällung erzielt war. Das so gewonnene Filtrat wird durch den Zusatz von Salpetersäure nicht getrübt, giebt keine Biuretreaction und zeigt, mit Millon's Reagens gekocht, keine Rothfärbung. Die weitere Bestimmung erfolgte nach Schlösing.

Ueber das *Vorkommen von Ammoniak im Mageninhalt und die Beeinflussung der neueren Salzsäurebestimmungsmethoden durch dasselbe;* von H. Strauss[1]). Bei der Nachprüfung der Angaben von Rosenheim fand Verfasser zunächst unter Innehaltung des von demselben angegebenen Verfahrens (mit geringer Modification) unter 10 Fällen 8 Mal Ammoniak, 2 Mal fehlte es. Im Maximum wurde einmal 0,25 g Ammoniak in 1000 Theilen gefunden, einmal 0,1 g, die übrigen Werthe schwankten von 0,12—0,21 g p. m. Keines der untersuchten Individuen litt an Nephritis. Dieser Gehalt bedingt bei allen Methoden der Salzsäurebestimmung, wie Rosenheim zuerst hervorgehoben hat, einen Fehler, nur die Leosche Methode wird davon nicht berührt. Ein Nachtheil dieser Methode ist allerdings, dass sie bei Gegenwart organischer Säuren sehr umständlich ist. — An einer Reihe von Magensäften mit sehr niedrigen Aciditätswerthen und meist vorhandener Uffelmannscher Reaction (auf Milchsäure) führte Verfasser andererseits das Sjöquist'sche Verfahren in der von Salkowski angegebenen Modification aus. Man setzt zu 10 cc filtrirten Magensaftes eine Messerspitze Baryumcarbonat hinzu, mischt gut durch, lässt auf dem Kupferblech oder einer Asbestplatte in einem Platinschälchen (oder Porzellantiegel) langsam zur Trockne verdampfen. Der Trockenrückstand wird über freiem Feuer verkohlt und so lange geglüht, bis er nicht mehr mit leuchtender Flamme brennt, der Glührückstand mit etwas Wasser zerrieben und dann successive mit im Ganzen etwa 100 cc siedenden Wassers ausgelaugt. Die so gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat in einem Spitzglas aufgefangen und mit einigen Tropfen einer vollständig gesättigten Natriumcarbonatlösung versetzt. Das etwa vorhandene lösliche Baryumchlorid setzt sich sofort in unlösliches Baryumcarbonat um, welches in Form einer weissen Wolke sich in der ganzen Flüssigkeit verbreitet und event. alsbald unten im Spitzglas absetzt. Aus der Intensität der sofort eintretenden weissen wolkigen Trübung einerseits, aus der Stärke des nach 24 Stunden auf dem Boden des Spitzglases abgesetzten Niederschlages andererseits lassen sich Schlüsse über die Menge der vorhanden gewesenen, „locker gebundenen" Salzsäure ziehen. Selbstverständlich ist der durch Fällung mit Natriumcarbonat erzeugte Niederschlag auch durch dasjenige Chlor (bezw. Baryumchlorid) bedingt, welches in in Form von Chlorammonium im Magensaft vorhanden war; es

---

1) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 398 und Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 453.

ergab sich aber bei der Untersuchung der Magensäfte von der oben beregten Beschaffenheit überhaupt keine Salzsäure, sie enthielten also auch kein Chlorammonium. Darnach müsste also die Frage nach dem Vorkommen des Ammoniaks im Mageninhalt dahin entschieden werden, dass dasselbe jedenfalls ein wechselndes, und wie es scheint, gerade bei subaciden Magensäften weniger häufiges ist. — Bezüglich der bemerkenswerthen, zum Theil nach Ewald reproducirten Aeusserungen über den klinischen Werth der Bestimmung der freien und gebundenen Salzsäure, sowie des Nachweises des Pepsins im Magensaft muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden, welche auch die Frage erörtert, inwieweit und wann ausführliche chemische Untersuchungen des Mageninhaltes geboten sind, und darauf hinweist, dass man sich in den meisten für die Praxis in Betracht kommenden Fällen mit gewissen einfachen Titrationen (und Reactionen) begnügen kann.

Epikritische Bemerkungen zur Deutung des Salzsäurebefundes im Mageninhalt; von C. Honigmann [1]). Verfasser erörtert ausführlich, welcher theoretische und praktische Werth den quantitativen Salzsäurebestimmungen im filtrirten und nicht filtrirten Mageninhalt zukomme, und gelangt auf Grund der in der Abhandlung einzusehenden Ausführungen zu dem Ergebniss, dass den sog. Farbstoffreactionen auf Salzsäure als Hilfsmittel zur Begutachtung normaler und pathologischer Verhältnisse ein höherer Werth beizumessen sei, als den quantitativen Ermittelungen des Procentgehaltes an Gesammtsalzsäure, gebundener Salzsäure, freier Salzsäure, organischen Säuren u. s. w. — Der Verfasser bespricht u. A. ausführlich die Martius-Lüttke'sche Methode zur Ermittelung der Gesammtmenge der im Mageninhalt befindlichen freien und gebundenen Salzsäure. Nach dieser Methode werden bestimmt in 10 cc Mageninhalt: 1. Die Gesammtacidität durch Titrirung des unfiltrirten Mageninhalts mit Phenolphtalein (A.); 2. die event. vorhandenen freien Säuren durch Titrirung mit Tropäolin (B.); 3. der Gesammtchlorgehalt des Inhalts (a) und 4. die fixen Chloride desselben (b). Die Titrirung geschieht mit Rhodanammonium nach Fällung des Chlors durch eisenammoniakalaunhaltiges saures Silbernitrat und zwar bei a am Magensaft direct und bei b am Extract des getrockneten und verkohlten (und daher der Salzsäure beraubten) Inhalts. a—b giebt daher den Werth der gesammten vorhandenen Salzsäure an. Die Titerlösungen werden alle aufeinander eingestellt und die Werthe in Kubikcentimetern der Zehntelnormallösung für 100 cc Magensaft angegeben. Honigmann bemerkt zu dieser Methode, dass es gewiss richtiger ist, den unfiltrirten nativen Magensaft zu benutzen, mit Rücksicht darauf, dass die Concentration des Rückstandes gewöhnlich eine stärkere ist als diejenige des Filtrats und dass die festen Theile die Säure mit grosser Begierde zurückhalten; doch hat die Verwendung unfiltrirten Saftes auch ihre Schwierigkeiten und Fehlerquellen.

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1893, 351 u. 381.

Presst man den Magensaft, anstatt ihn zu filtriren, mit starkem Druck durch ein Coliertuch, so kann man eine schon grössere Richtigkeit als beim einfachen Filtriren erhalten und ist der durch die Ungleichmässigkeit der Entnahme gesetzten Fehlerquelle überhoben. Die Bestimmung der freien Säuren durch Tropäolin hat Honigmann aus näher erörterten Gründen nicht sehr praktisch gefunden; dieses Verfahren wurde daher aufgegeben und die freie Säure mit Congo oder Phloroglucinvanillin titrirt. Gegen die Deutung des Befundes der Chlorbestimmung sind folgende Bedenken erhoben worden. Einmal soll sich beim Eindampfen des Mageninhaltes aus etwa vorhandenem Calciumchlorid und Dinatriumphosphat Salzsäure bilden, welche dann bei der Verkohlung mit verdampft und daher fälschlich zur Salzsäure des Mageninhalts gerechnet wird. Ferner hat Rosenheim neuerdings auf den Gehalt des Magensaftes an Ammoniak hingewiesen, das mit dem Chlor der Salzsäure zu Ammoniumchlorid sich verbindet, welch letzteres natürlich auch bei der Verkohlung verfliegt. Den Ausführungen Rosenheim's pflichtet Honigmann vollkommen bei; auch er hat gar nicht unerhebliche Ammoniakmengen bei einschlägigen Untersuchungen gefunden. Trotz dieser Ausstellungen ist nach Honigmann's Erfahrungen die Martius-Lüttke'sche Methode allen anderen Salzsäurebestimmungen wegen ihrer schnellen und leichten Ausführbarkeit, sowie wegen ihrer relativ grossen Genauigkeit bei Weitem vorzuziehen und Jedem, welcher sich über die Salzsäureverhältnisse orientiren will, dringend zu empfehlen.

G. Langermann [1]) hat die Hayem-Winter'sche Methode zur *quantitativen Bestimmung der Salzsäure im Mageninhalt* mit den Methoden von Cahn und von Mering, Leo, Mintz und Lüttke verglichen; die Methoden von Cahn und von Mering, sowie von Leo wurden hierbei derart combinirt, dass in dem nach Entfernung der organischen Säuren durch Destillation und nachfolgendes Ausschütteln mit Aether hinterbliebenen sauren Rest die Phosphate nach Leo bestimmt und in Abzug gebracht wurden. Die Resultate fielen nicht gleichmässig aus; am besten stimmte noch die Gesammtsalzsäure, nach Hayem-Winter und Lüttke bestimmt. Dagegen waren die Werthe für die freie Salzsäure, nach Mintz bestimmt, fast regelmässig höher als die nach Hayem-Winter durch Abdampfen und Eintrocknen gewonnenen, woraus auch hervorgeht, dass die von den Autoren statuirte Identificirung der abdampfbaren Salzsäure mit freier Salzsäure nicht richtig sein kann. Ungeachtet dessen erscheint Langermann die Hayem-Winter'sche Methode da, wo keine freie Salzsäure nachweisbar ist, am meisten empfehlenswerth, dagegen die Mintz'sche am praktischsten zum Nachweis der freien Salzsäure. Endlich theilt L. ein von Biedert benutztes Verfahren mit, um beim Fehlen freier Salzsäure zu ermitteln, wieviel Salzsäure zur Sättigung aller organischen Basen noch fehlt; es wird solange $^1/_{10}$ N. Salzsäure zum Mageninhalt

1) durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 34.

hinzugegeben, bis freie Salzsäure mittels der Phloroglucinprobe nachweisbar ist. Durch Vergleich des so gewonnenen Resultates mit den von Hayem-Winter angegebenen sog. „Normalwerthen für combinirte HCl" sollen sich Schlüsse auf die Verdauungstüchtigkeit des Mageninhaltes machen lassen. — J. Munk bemerkt hierzu, dass bei den offenbaren Fehlern der Hayem-Winter'schen Methode der Vergleich mit den durch sie gewonnenen Zahlenwerthen nothwendiger Weise schweren Bedenken unterliegt.

Gegen das *Verfahren von Sjöqvist zur Salzsäurebestimmung im Magensaft* wenden A. Mizerski und L. Nencki[1]) ein, dass beim Glühen sowohl aus dem Chlorbaryum als auch aus dem Baryumcarbonat etwas Aetzbaryt frei wird, während die Methode voraussetzt, dass beide unverändert bleiben. Dieser Umstand muss zu einem fehlerhaften Plus an Salzsäure führen. Das von Seemann empfohlene alkalimetrische Verfahren lieferte an künstlichem Magensaft befriedigende Resultate, vorausgesetzt, dass man Phenolphtaleïn als Indicator anwendet und vor der Ausführung der Titrirung die salzsaure Lösung durch Kochen von der darin enthaltenen Kohlensäure befreit. Die Genauigkeit der Methode wurde auch durch Vergleichsanalysen an natürlichen Magensäften nach der Winter'schen Methode bestätigt, nur können die Zahlen bei Gegenwart von Albumosen und Pepton etwas zu hoch ausfallen, indem die aus dem Schwefel derselben entstehende Schwefelsäure etwas Alkali bindet. Diese Methode liefert aber nur die gesammte Salzsäure und lässt nicht zwischen freier Salzsäure und der an Albumosen und Pepton gebundenen unterscheiden. — Das chlorometrische Verfahren ergiebt sowohl die freie als auch die an organische Substanzen (namentlich Albumosen und Pepton) gebundene Salzsäure. Das Pepton bildet, wie die Verfasser gefunden haben, mit Salzsäure eine ziemlich feste Verbindung, welche nach einstündigem Trocknen auf dem Wasserbade auf 100 T. Pepton 16 T. Salzsäure enthält. Ebenso wird Bromwasserstoffsäure vom Pepton fest gebunden, jedoch in grösserer Menge. Die Aequivalente der gebundenen Salzsäure und Bromwasserstoffsäure stehen in dem Verhältniss von 1:1,5. Man muss also annehmen, dass 1 Mol. Pepton sich wenigstens mit 2 Mol. Salzsäure und wenigstens mit 3 Mol. Bromwasserstoffsäure verbindet. Die Kontrolversuche mit künstlichen Mischungen gaben sehr befriedigende Resultate. — Das Verfahren von Mintz zur Bestimmung der freien Salzsäure fanden die Verfasser nicht genügend. Zum Schluss theilen die Verfasser 10 nach der Winter'schen Methode ausgeführte Analysen natürlicher Magensäfte mit.

Bemerkungen über den Werth der Salzsäurebestimmungen im Mageninhalt; von C. von Noorden[2]). Verfasser formulirt seinen Standpunct wie folgt: 1. Den einzig sicheren Bürgen für eine das

1) durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 244. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 448.

gesundhafte Maass erreichende Salzsäureabscheidung geben die viel geschmähten Salzsäurereactionen ab (insbesondere Phloroglucinvanillin, Tropäolin, Methylviolett). Voraussetzung ist, dass man sich zur Gewinnung des Mageninhalts genau an Riegel's bezw. Ewald's Vorschriften hält und nach einer reichlichen Fleischmahlzeit etwa $3^1/_2$—5 Stunden, nach einem kleinen Probefrühstück von Brod und Thee etwa $^3/_4$—$^5/_4$ Stunden später den unverdünnten Chymus zum Zweck der Untersuchung aushebert. 2. Fallen hierbei die genannten Proben schwach aber deutlich aus, so ist die Salzsäureproduction normal, d. h. es ist den Speisen soviel Salzsäure zur Verfügung gestellt, dass sämmtliche salzsäuregierigen Affinitäten derselben (Alkalien, organische Basen, Albuminate) gesättigt sind und noch ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure zugegen ist. Diesen normalen Ueberschuss weisen jene Farbstoffe nach. 3. Fallen die Reactionen ungewöhnlich stark aus, so ist die Salzsäureproduction über die Norm gesteigert (hierzu eignen sich besonders Congoroth und Tropäolin); d. h. es wurde nach Deckung der abzusättigenden Affinitäten nicht nur der gewöhnliche kleine, sondern ein viel grösserer Ueberschuss von Salzsäure abgesondert. 4. Fallen die Reactionen negativ aus, so ist zu wenig Salzsäure abgesondert. Mögen quantitative Untersuchungen jetzt auch reichliche an Albuminate gebundene (durch Farbstoffe nicht nachweisbare) Salzsäure aufdecken — es ist doch zu wenig abgeschieden, d. h. es sind die salzsäurebegierigen Affinitäten der Nahrung nicht vollständig oder nur gerade vollständig gesättigt. Der normale Ueberschuss fehlt aber. Als Kriterium dient in diesem Falle am besten die Probe mit Phloroglucinvanillin. 5. Der negative Ausfall der Proben lehrt nichts über den Grad der Salzsäureinsufficienz. Um diesen zu erfahren, ist es gänzlich werthlos, die quantitativen Bestimmungen der Gesammtsalzsäure auszuführen; man setzt vielmehr nach dem Vorschlage des Verfassers sowie Honigmann's zu einer gemessenen Menge des Mageninhalts solange $^1/_{10}$ Normalsalzsäure hinzu, bis eine deutliche, sofort in die Augen springende Reaction mit Methylviolett oder Phloroglucinvanillin eintritt. Soviel Salzsäure man hierzu verbraucht, hätte der Magen im besonderen Falle noch liefern sollen. 6. Quantitative Salzsäurebestimmungen nach Sjöqvist, Leo, Hoffmann, Martius, Winter-Hayem u. A. haben praktisch nur einen Werth zum Ausmaass des Grades einer etwa bestehenden Hyperacidität. Wendet man sie bei normalem oder negativem Ausfall der Salzsäurereactionen an, so hat das nicht den geringsten praktischen und nur einen sehr unbedeutenden theoretischen Werth.

C. A. Ewald[1]) glaubt hervorheben zu müssen, dass von Noorden die Methoden zur genauen quantitativen Bestimmung der secernirten Salzsäure zu niedrig stellt bezw. an falscher Stelle sucht. „Zum Ausweise des Grades einer etwa bestehenden Hyper-

1) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 449.

acidität" kommt diesen Verfahren doch nur ein untergeordneter Werth bei; das kann man mit Hülfe der Titration schneller ermitteln. Vielmehr liegt ihre Bedeutung darin, dass nur durch diese Methoden gegebenen Falles die Frage, ob die Schleimhaut — bei mangelnden Farbstoffreactionen — überhaupt noch secernirt oder nicht, entschieden werden kann.

Brom.

Die ständige Commission [1]) für Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme der *Bromwasserstoffsäure* in folgender Fassung:

Acidum hydrobromicum.

Bromwasserstoffsäure.

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,208 spec. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Bromwasserstoff enthaltend. Sie röthet blaues Lackmuspapier. Mit Chlorwasser versetzt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, färbt sie letzteres braungelb. Mit Silbernitratlösung giebt sie einen gelblichweissen, in Ammoniakflüssigkeit wenig löslichen Niederschlag.

Mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, werde Bromwasserstoffsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert. Mit ihrer gleichen Raummenge Chloroform geschüttelt, färbe sie dieses weder gelb, noch nach vorherigem Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung violett.

10 cc einer Mischung der Bromwasserstoffsäure mit Wasser (3 g = 100 cc) dürfen, nach genauer Sättigung mit Ammoniakflüssigkeit und nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 9,3 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Wird 1 cc Bromwasserstoffsäure mit 1 cc Salpetersäure zum Kochen erhitzt, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, so darf die Mischung durch Magnesiumsulfatlösung nicht verändert werden.

10 cc der mit Wasser verdünnten Bromwasserstoffsäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden.

5 cc Bromwasserstoffsäure sollen 18,7 cc Normal-Kalilauge sättigen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Zur *Darstellung der Bromwasserstoffsäure* empfiehlt A. Gassmann [2]) das im Handbuch der praktischen Pharmacie von Beckurts und Hirsch S. 257 angegebene Verfahren.

Jod.

Nach dem Entwurf der ständigen Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches soll die grösste *Einzelgabe des Jods* in Zukunft 0,02 g, die grösste *Tagesgabe* 0,1 g betragen.

Zum *Nachweis von Jod in organischen Verbindungen* empfiehlt H. Thoms [3]) als ein sehr einfaches Verfahren die Verwendung concentrirter Schwefelsäure. Dieselbe wirkt in der Hitze zerlegend auf jodhaltige organische Körper ein, indem Jod abgespalten wird, welches an seinen violetten Dämpfen kenntlich ist.

1) Apoth. Ztg. 1893, 616. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1893, 107. 3) Pharm. Centralh. 1893, 10.

Auch anorganische jodhaltige Körper werden in gleicher Weise unter Jodabspaltung durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt. Ist das Jod in Form von Jodsäure in dem Molekül der Verbindung enthalten, so muss man zwecks Reduction eine kleine Menge Zinkstaub dem zu prüfenden Körper hinzufügen und dann erst mit Schwefelsäure erhitzen, um das Auftreten der violetten Joddämpfe beobachten zu können. Diese Reaction erscheint auch besonders geeignet, die Identität jodhaltiger Arzneikörper mit Bezug auf ihren Jodgehalt festzustellen. Uebergiesst man in einem Reagensglase eine kleine Menge von Jodoform, Jodol, Jodopyrin, Aristol, Jodophenin, Kalium sozojodolicum, Europhen oder anderen (zu Arzneizwecken benutzten) jodhaltigen Körpern mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so findet sofort ein reichliches Auftreten violetter Joddämpfe statt.

Zur *qualitativen Prüfung des Jods auf Cyan* giebt C. Meineke[1]) folgendes Verfahren an. Setzt man zu der neutralen, Jodcyan enthaltenden Jodlösung einige mg Jodkalium (wodurch die Jodstärke-Reaction empfindlicher gemacht wird) und sehr verdünnte, etwa Hundertstel-Normal-Thiosulfatlösung, bis die Gelbfärbung fast verschwunden ist, und alsdann klare Stärkelösung, so erhält man eine viel stärkere Jodstärke-Reaction als der geringen Menge freien Jods entspricht. Einige Uebung lässt diesen Unterschied im Verhalten einer jodcyanhaltigen und einer davon freien Lösung deutlich erkennen. Weiter macht sich Jodcyan an der nach kurzer Zeit wieder erscheinenden Jodstärke-Reaction, nachdem vorher vollständige Entfärbung eingetreten war, erkennbar. Die Jodstärke aber hat jetzt einen röthlichen Ton, während eine Jodlösung bei der geringen Menge des vorhandenen Jodkaliums rein blaue Farben-Reaction giebt. — Ein anderes Mittel zum Nachweis des Jodcyans beruht darauf, dass in der durch Thiosulfat reducirten Lösung durch einen Tropfen verdünnter Baryumchloridlösung ein Niederschlag bez. eine Trübung von Baryumsulfat entsteht, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war. Die Trübung tritt um so deutlicher hervor, wenn man eine in gleicher Weise behandelte Lösung von reinem Jod mit ihr vergleicht. Hatte sich eine solche gleichfalls getrübt, so ist das Natriumthiosulfat unrein. Diese neue Prüfungsmethode soll etwa die doppelte Empfindlichkeit der auf der Bildung von Berlinerblau beruhenden haben.

Jodum tribromatum. Der Beschreibung nach besteht diese Verbindung aus Jod und Brom im gleichen Atomgewichte. Demnach wäre die Bezeichnung „Jodtribromid" unrichtig gewählt, da sich selbst bei Gegenwart von überschüssigem Brom kein höheres Bromanlagerungsproduct bildet als Jodmonobromid J Br. Das Bromjod ist eine dunkelbraune, unangenehm penetrant riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser leicht löst[2]).

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 2, 165, durch Pharm. Centralh. 1893, 28.
2) Ber. von E. Merck, Jan. 1893.

Sauerstoff.

Ein einfaches Verfahren zur *Darstellung von Sauerstoff für Inhalationszwecke* empfiehlt Tonneau[1]). Man beschickt eine 2 bis 3 Liter fassende Woulff'sche Flasche mit 100 bis 200 g Mangansuperoxyd und eben so viel Baryumsuperoxyd, fügt so viel Wasser hinzu, dass die Substanzen gerade bedeckt sind, und schliesslich überschichtet man sie mit einer dünnen Schicht Oel, um einer stürmischen Entwicklung des Gases vorzubeugen. Die Woulff'sche Flasche muss drei Oeffnungen besitzen. In die mittlere wird ein mit einem Glashahn versehener Trichter eingefügt, der mit concentrirter Essigsäure gefüllt ist. Die zweite Oeffnung wird mittelst eines Gasleitungsrohres mit einer Waschflasche in Verbindung gebracht, durch welche das Gas streicht und vermittelst eines mit Mundstück versehenen Gummischlauchs zum Munde des Kranken geführt wird. An die dritte Oeffnung wird ein Kautschuckschlauch mit Gummibirne angesetzt, um eventuell Luft zuführen, sowie einer zu heftigen Sauerstoffentwickelung begegnen zu können. Lässt man einige Kubikcentimeter concentrirte Essigsäure in den Apparat einfliessen, so beginnt die Sauerstoffentwickelung sofort.

Zur *Sauerstoffdarstellung* ist G. Web jun. und G. H. Rayner[2]) die Herstellung einer nicht zusammensinternden Masse patentirt worden. Etwa 450 g Aetznatron werden in etwa 1 Liter Wasser unter Wärmeanwendung aufgelöst; alsdann fügt man zu der Lösung etwa 450 g Braunstein und eben so viel mangansaures Natrium hinzu und erhitzt unter beständigem Umrühren, bis eine trockne Masse zurückbleibt. Diese wird hierauf bis zu einer starken Rothgluth oder selbst bis zur Weissgluth erhitzt, also bis zu einer Temperatur, welche bei Weitem diejenige überschreitet, der das Material bei dem eigentlichen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff später unterworfen wird. Dann entfernt man die Masse aus dem Gefäss, in welchem sie erhitzt wurde, und zerstösst sie in Stücke von etwa Walnussgrösse. Diese Stücke, welche etwas klebrig sind, werden hierauf in gepulvertem Braunstein gerollt, so dass sich eine Schicht von dem letzteren an ihrer Oberfläche ansetzt.

Zur Herstellung *absolut reinen Wasserstoffsuperoxyds* schlägt Léon Crismer[3]) vor, eine beliebige Menge Baryumsuperoxyd von 85—90 % in einem geringen Ueberschusse verdünnter Salzsäure zu lösen und die Lösung mit Aether auszuschütteln. Es löst sich eine gewisse Quantität von Wasserstoffsuperoxyd in dem Aether, der, mit Wasser geschüttelt, wieder den grössten Theil desselben an das Wasser abgiebt. Wiederholt man mehrmals mit diesem Aether das Ausschütteln der Entwickelungsflüssigkeit und

1) Répert. de Pharm. 1893, 304. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 359. 3) Bullet. de la soc. chimiq. de Paris (3. Ser.) 6, 24; durch Pharm. Centralh. 1893, 262.

schüttelt man jedesmal den mit Wasserstoffsuperoxyd gesättigten Aether mit Wasser, so erhält man eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die von fremden Salzen vollständig frei und ohne festen Rückstand verdampft. Die geringen Mengen Aether werden bei den meisten Reactionen kaum einen störenden Einfluss ausüben, da er im Uebrigen die Haltbarkeit der wässerigen Lösung erhöht. Bei Verwendung von 60 g Baryumsuperoxyd, 125 cc Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 125 cc Wasser und viermaligem Ausschütteln mit 300 cc Aether kann man 500 cc reine wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,544 % erhalten.

Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxyd. Ch. O. Curtman[1]) tritt der Anschauung entgegen, dass hohe Temperatur (in den Sommermonaten) eine Ursache für die geringere Haltbarkeit des genannten Präparates sei. Eine von Anfang an gut bereitete Wasserstoffsuperoxydlösung halte viel höhere Temperaturen ohne Schaden aus und selbst längeres Sieden sei nicht im Stande, alles Wasserstoffsuperoxyd aus gut zubereiteten Lösungen auszutreiben. Entschieden nachtheilig für die Haltbarkeit sei jedoch der Einfluss des Lichtes, und man solle daher nur dunkelbraune Gefässe zu diesem Zwecke verwenden. Endlich sei Reinlichkeit besonders nöthig. Flaschen, welche nicht vollständig von organischer Substanz, Staubpartikelchen und dergleichen gereinigt sind, oder welche beim Oeffnen durch Staub verunreinigt werden, zeigen eine rasche Zersetzung des Inhaltes.

Zur *Darstellung reiner wässeriger Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd* versetzt P. F. Schilow[2]) die 3 %ige käufliche Waare mit Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction; die Lösung wird filtrirt und mit dem 10—12fachen Volumen Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abheben der ätherischen Lösung wird diese auf dem Wasserbade bis zur Entfernung fast sämmtlichen Aethers — bis auf 0,01—0,0025 des ursprünglichen Volums — destillirt und darauf der Rückstand zur Entfernung des Aetherrestes unter einer Glocke über Paraffin gestellt. Es gelingt auf diesem Wege etwa 50 % H_2O_2 der wässerigen Lösung durch Aether zu entziehen, beim Eindampfen der ätherischen Lösung betragen die Verluste etwa 7—10 %. Zwei vom Verf. dargestellte Proben wiesen das spec. Gew. 1,1756 bezw. 1,2475 auf; erstere enthielt 50, letztere 79,57 % H_2O_2. Ersteres Präparat war eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche auf die Haut gebracht, weisse Flocken und Brennen hervorrief; die zweite Probe war etwas gelblich gefärbt.

Schwefel.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches[3]) schlägt für den Artikel *Acidum sulfuricum* folgende Fassung vor:

1) Newyork. Pharm. Rundsch. 1893, 156. 2) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 373. 3) Apoth. Ztg. 1893, 307 (Aenderungen durch „ “ angedeutet).

„Eine farblose und geruchlose, ölartige, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit. Baryumnitratlösung erzeugt in der mit Wasser verdünnten Säure einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag."

Wird 1 cc eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumtheile Schwefelsäure und 2 Raumtheilen Wasser in 3 cc Zinnchlorürlösung gegossen, „so darf sich die Mischung im Laufe einer Stunde nicht färben."

„Mit 5 Raumtheilen Weingeist vorsichtig verdünnte Schwefelsäure darf sich auch nach längerer Zeit nicht trüben", und 10 cc der mit 5 Raumtheilen Wasser vermischten Säure dürfen, mit 3—4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, letztere in der Kälte nicht sogleich entfärben.

„Nach dem Verdünnen mit 20 Raumtheilen Wasser dürfen weder Schwefelwasserstoffwasser und Silbernitratlösung, noch Kaliumferrocyanidlösung eine Veränderung hervorrufen."

„Werden 2 cc der Säure mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich zwischen den Flüssigkeiten keine gefärbte Zone zeigen."

„Werden 2 cc eines erkalteten Gemisches gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser" mit 2 cc Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine roth gefärbte Ausscheidung entstehen.

„Das spec. Gewicht der Säure sei 1,836—1,840, was einem Gehalt von 94—98 Theilen wasserfreier Schwefelsäure in 100 Theilen entspricht."

Vorsichtig aufzubewahren.

Begründung der geänderten Fassung: Nach den bei Acidum hydrochloricum und bei Acidum nitricum entwickelten Grundsätzen sind die Anforderungen an das spec. Gewicht und an den Gehalt an Schwefelsäure aus dem ersten Absatz in einen neuen Absatz am Schluss des Artikels zusammengestellt worden. Die bislang fehlende Prüfung auf Eisen ist am Schluss des 4. Absatzes eingefügt worden. Die von dem Arzneibuche vorgeschriebene Prüfung auf Selen ist insofern zu beanstanden, als das Ueberschichten der concentrirten Säure mit starker Salzsäure eine ganz gefährliche Operation ist, bei deren Ausführung man leicht seine Augen riskirt. Deshalb ist zur Ausführung dieser vielleicht überflüssigen Prüfung die zuvorige Verdünnung der Schwefelsäure angeordnet worden. Einer Anregung, zur Prüfung der Schwefelsäure wieder die vortreffliche Gutzeit'sche Methode einzuführen, weil wenigstens alle Präparate, welche zur Ausmittelung des Arsens für die gerichtliche Expertise mitunter Verwendung finden, mit dem schärfsten Reagens geprüft werden sollten, ist keine Folge gegeben worden.

Dieselbe Commission[1]) empfiehlt für den Artikel *Acidum sulfuricum crudum* folgende Fassung:

„Eine klare, farblose bis bräunliche, ölartige Flüssigkeit. Das spec. Gewicht sei nicht unter 1,83. Sie enthalte in 100 Theilen mindestens 91 Theile wasserfreie Schwefelsäure."

Vorsichtig aufzubewahren.

Die vorgeschlagenen Aenderungen sind nur redactioneller Art.

Zur *Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in der Analyse* lieferte Fr. Musset[2]) einen Beitrag. Hat man eine von den unlöslichen Schwefelmetallen abfiltrirte Schwefelammoniumlösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich so massenhaft Schwefel aus, dass es oft

1) Apoth. Ztg. 1893, 307 (Aenderungen durch „ " angedeutet).
2) Pharm. Centralh. 1893, 737.

schwierig ist, zu entscheiden, ob sich geringe Mengen Arsen und Zinn mit ausgeschieden haben, und man ist genöthigt, die Untersuchung zu Ende zu führen, wenn auch ohne Resultat. In solchen zweifelhaften Fällen füllt man einen Reagircylinder zur Hälfte mit der milchigen Flüssigkeit, setzt etwa 5 cc Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt kräftig. Nach dem Absetzen ist die wässerige Schicht immer klar, der Schwefelkohlenstoff dagegen ist klar und durchsichtig, wenn auch von einigen Scheidewänden durchsetzt, wenn kein Schwefelmetall vorhanden ist, da der Schwefel sich in ihm auflöst. War aber die geringste Menge eines Schwefelmetalls vorhanden, so ist es nur im Schwefelkohlenstoff suspendirt, und dieser ist undurchsichtig. Bei knappem Material braucht man diesen Antheil natürlich nicht verloren zu geben. Es gelingt auch sehr gut, geringe Niederschläge anderer Art, wenn sie gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich sind, mit Schwefelkohlenstoff aus der wässerigen Flüssigkeit auszuschütteln, um sie rasch auszuwaschen, was durch drei- bis viermaliges Schütteln mit neuem Wasser in kurzer Zeit möglich ist. Man lässt dann den Schwefelkohlenstoff in einem Schälchen verdunsten und hat noch den Vortheil, den Niederschlag nicht auf einem Filter zu haben.

Stickstoff.

Zur *Stickstoffbestimmung in Nitraten* benutzt K. Wedemeyer[1]) das Schmitt'sche Verfahren mit kleinen Abänderungen. Er bringt 10 cc Eisessig und 10 g eines Gemisches aus gleichen Theilen Zink- und Eisenpulvers mit 25 cc Wasser in einen 1500 g fassenden Kolben, verschliesst den Kolben durch Aufsetzen eines Trichters und führt die abgewogene Substanz durch Einspülen mit Wasser durch den Trichter in den Kolben. Nach beendigter Reaction, welche entgegen der Angabe von Schmitt durch schwaches Anwärmen ohne Verlust sich fördern lässt, jedoch nicht bei einer über 80° liegenden Temperatur stattfinden darf, wird das gebildete Ammoniak unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses von Natronlauge und einer zu grossen Flamme abdestillirt, was nach 20 Minuten beendigt ist. Die verschiedenen Versuche, ausgeführt mit salpetersaurem Ammonium-Natrium-Kalium, Baryum, Silber, Blei, Quecksilber, Strychnin und Pyridin liessen die Methode in jeder Weise als brauchbar erscheinen. Als Titerflüssigkeit wurde $^1/_4$ Normal-Schwefelsäure, als Indicator Fluoresceïn verwendet. Für Nitrite erwies sich das Verfahren als nicht brauchbar.

Das von Gunning bei *Stickstoffbestimmungen* benutzte Gemisch von 1 Th. Kaliumsulfat und 2 Th. Schwefelsäure zur Zerstörung der organischen Substanz liefert nicht nur bessere Ergebnisse als die Methode nach Kjeldahl, sondern es gelang auch damit, in Chinin, Indigo etc. den Stickstoff zu bestimmen. Das anfangs beim Erhitzen auftretende Schäumen wird durch Verwendung

1) Archiv d. Pharm. 231, p. 372.

eines Kolbens von 500 cc Inhalt und vorsichtiges Erhitzen unschädlich gemacht. Da Gunning's Mischung bei gewöhnlicher Temperatur halb erstarrt ist, so bereitet Wilton [1]) dasselbe für den jedesmaligen Gebrauch, indem er 18 g grobgepulvertes Kaliumsulfat und 20 cc concentrirte Schwefelsäure in den Kolben bringt. Auch ist es empfehlenswerth, nach beendigter Reaction zu verdünnen, ehe die Masse erstarrt ist, denn die Lösung der festen Masse erfolgt nur langsam. Für nitrathaltige Körper empfiehlt Wilton 0,5 bis 1,0 g der Probe mit 80 cc der Scovell'schen Flüssigkeit (auf 30 cc Schwefelsäure 2 g Salicylsäure) [2]) in einem Kolben von 600 cc Inhalt 2 Stunden lang zu digeriren; darauf werden unter fortwährendem Schütteln 2 g Zinkstaub vorsichtig zugefügt. Nunmehr wird langsam angewärmt, bis nach einigen Minuten Kochens keine schweren Dämpfe mehr entweichen, dann 10 bis 12 g Kaliumsulfat zugefügt und so lange weiter gekocht, bis die Flüssigkeit farblos oder nur von Eisen gefärbt erscheint. Hierauf lässt man abkühlen und verdünnt vorsichtig, ehe die Flüssigkeit erstarrt.

Unter den von Wilfahrt zur Abkürzung der Zersetzungsdauer vorgeschlagenen Zusätzen bei der *Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung* bewirkt Quecksilber unter Umständen, z. B. bei stickstoffreichen, schwer zersetzlichen Substanzen eine vollständigere Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak als Kupfersulfat es thut. Bei der nachherigen Destillation mit Natronlauge ist der bisher übliche Zusatz von Schwefelkalium und Zink zu entbehren; es genügt nach O. Böttcher [3]) 1,5 g Zinkstaub zur Flüssigkeit hinzuzufügen, um das entstandene Ammoniak schnell und vollständig abdestilliren zu können.

Salpetersäure. Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches [4]) schlägt für den Artikel *Acidum nitricum* folgende Fassung vor:

„Eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen Kupfer unter Entwickelung gelbrother Dämpfe zu einer blauen Flüssigkeit löst".

Mit fünf Raumtheilen Wasser verdünnt, darf Salpetersäure weder durch Silbernitratlösung verändert, noch durch Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten mehr als opalisirend getrübt werden.

„Wird die mit fünf Raumtheilen Wasser verdünnte Salpetersäure mit Ammoniakflüssigkeit bis zu schwach saurer Reaction abgestumpft, so darf durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erfolgen".

Wird die mit zwei Raumtheilen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform geschüttelt, so darf letzteres, auch nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zink nicht violett gefärbt werden.

10 cc der mit Wasser verdünnten Salpetersäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden.

„Das spec. Gewicht der Säure sei 1,153. Sie enthalte in 100 Theilen 25 Theile Salpetersäure. 5 cc müssen demnach 22,9 cc Normal-Kalilauge sättigen".

Vorsichtig aufzubewahren.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 200. 2) Asboth setzte Benzoësäure zu. 3) Ber. d. chem. Ges. 1893. Ref. 511. 4) Apoth. Ztg. 1893, 307. (Aenderungen durch „ " angedeutet).

Begründung dieser abgeänderten Fassung: Da der erste Abschnitt des Textes stets nur die Eigenschaften des betreffenden Körpers angeben soll, um seine Identität festzustellen, das spec. Gewicht und ebenso der Gehalt an Salpetersäure nur einer bestimmten, und zwar der vom Arzneibuch verlangten Säure zukommen, so gehören diese Angaben zu den Prüfungsvorschriften und sind deshalb in Verbindung mit dem letzten Absatz gebracht worden. Ebenso wie bei Acidum hydrochloricum ist auch bei Salpetersäure als erwünscht bezeichnet, die Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser durch vorhergehendes annäherndes Absättigen mit Ammoniakflüssigkeit zu verschärfen. Demgemäss ist der zweite Absatz verändert und die Prüfung mit Schwefelwasserstoffwasser in einem besonderen Absatz hinzugefügt worden. Die übrigen Aenderungen sind nur redactioneller Art.

Die bis jetzt existirenden Methoden der *Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure* sind folgende: I. Man verdünnt die 25 %ige Säure mit dem doppelten Volumen Wasser, fügt Chloroform hinzu und stellt ein Zinkstäbchen ein (D. A. B.). II. Man verdünnt die 20 %ige Säure mit dem gleichen Volumen Wasser und fügt Chloroform und Schwefelwasserstoffwasser hinzu (Ph. G. I.). III. Man verdünnt die 30 %ige Säure mit dem doppelten Volumen Wasser, fügt Chloroform hinzu, sowie Zinnfeile und erwärmt (Ph. G. II.). IV. Man versetzt die 30 %ige Säure mit sehr wenig wässeriger schwefliger Säure und schüttelt mit Chloroform aus. Je nach dem Grade der Verunreinigung wird das Chloroform bei diesen Proben röthlich bis violett gefärbt. — Pieszczek[1]) hat eine Salpetersäure untersucht, welche von der Fabrik als rein geliefert, zwar die Prüfungen des Arzneibuches ausgehalten hat, aber nach einiger Zeit bei zerstreutem Tageslicht sowohl im concentrirten als auch im verdünnten Zustand roth beziehungsweise röthlich wurde. Diese Salpetersäure, nach Methode I geprüft, liess das Chloroform vollständig farblos, dagegen konnte bei den anderen drei Methoden eine entschiedene Färbung des Chloroforms constatirt werden. Die Prüfung des Arzneibuches dürfte somit als wenig genügend hingestellt werden und in Folge dessen wäre eine der anderen Methoden recht wohl am Platze. Der Grund liegt darin, dass kleine Mengen reducirten Jods sich mit dem Zink zu Jodzink vereinigen und der Wahrnehmung entziehen. Methode II und IV liefern vorzügliche Resultate, wenn der Zusatz von schwefliger Säure resp. Schwefelwasserstoff mit der nöthigen Vorsicht geschieht. Durch beide Reagentien wird die Jodsäure sofort zu Jod reducirt; die beiden Methoden haben aber den Nachtheil, dass ein Tropfen des Reagens, im Ueberschuss zugesetzt, sofort schon wieder Entfärbung herbeiruft, indem sich wieder Jodwasserstoff bildet. Am empfehlenswerthesten ist die Methode III nach der Ph. G. II mit einer kleinen Abänderung. Verfährt man genau nach Ph. G. II, so gelingt der Jodnachweis schwer, da das

1) Apoth. Ztg. 1893, 322.

Chloroform die Zinnfeile überlagert und dieselbe somit der Einwirkung der Salpetersäure entzieht; ferner vermeide man am besten die Verdünnung der Säure. Zu Statten kommt der Methode der Umstand, dass das einmal reducirte Jod nicht gebunden wird. Eine empfehlenswerthe Vorschrift für das Arzneibuch dürfte folgende sein: „10 cc 30 %ige Salpetersäure versehe man mit einigen Zinnschnitzeln, erwärme schwach und lasse etwa 1 Minute lang stehen. Fügt man nun unter Schütteln wenig Chloroform hinzu, so muss sich dieses wieder farblos abscheiden, wenn die Salpetersäure frei von Jodsäure ist".

Looff[1]) giebt noch eine fünfte Methode, die wohl erprobt ist und sich leicht ausführen lässt: Man lässt unterphosphorigsaures Natrium oder Calcium auf Salpetersäure einwirken, und zwar etwa 0,1 g auf 5 cc Salpetersäure; nach einigen Minuten tritt bei Anwesenheit von Jodsäure Färbung ein, die durch Chloroform nachgewiesen werden kann. Durch schwaches Erwärmen kann die Ausscheidung beschleunigt werden.

Ammoniak. L. L. de Koninck[2]) hat beobachtet, dass das für Ammoniak so sehr empfindliche Nessler'sche Reagens in alkoholischen Lösungen keinen gelbbraunen Niederschlag, ja nicht einmal eine Färbung giebt. Dagegen verhindert der Alkohol die Reaction des Ammoniaks mit Quecksilberchlorid (Bohlig'sche Reaction) nicht.

B. Neumann[3]) fand, dass die Empfindlichkeit der Reaction durch die Anwesenheit von Alkohol (bis zum absolut. Alkohol mit Spuren von Ammoniak geprüft) fast gar nicht vermindert wird. — Das Reagens de Koninck's wird demnach unbrauchbar gewesen sein.

Ueber den *Nachweis des Ammoniaks* mittels des Nessler'schen Reagens s. auch Nahrungs- und Genussmittel (Wasser).

Phosphor.

Zur *quantitativen Bestimmung des gelben Phosphors* in Gemengen, welche ausserdem noch Phosphorsäure enthalten können, z. B. in phosphorhaltigen Chocolade-Bonbons, welche als Arzneimittel Verwendung finden sollen, hat Jul. Tóth[4]) folgende Methode ausgearbeitet. Die Substanz wird, in geeigneter Weise zerkleinert, mit Schwefelkohlenstoff so lange ausgezogen, bis ein Theil des Filtrates, mit Silbernitrat geschüttelt, höchstens eine schwache Bräunung zeigt[5]); dann wird der gesammte Schwefelkohlenstoffauszug mit Silbernitratlösung heftig geschüttelt, verdünnte Salpetersäure zugefügt und damit erwärmt, um das Phosphorsilber zu phosphorsaurem Silber zu oxydiren. Nachdem der Schwefelkohlenstoff von der wässerigen Flüssigkeit getrennt worden ist, wird letztere mit Molybdänlösung versetzt und die Abscheidung

1) Apoth. Ztg. 1893, 335. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 188. 3) Chem. Ztg. 1893, 880. 4) ebenda 1244. 5) Man muss sich vorher überzeugen, dass der Schwefelkohlenstoff, mit Silbernitratlösung geschüttelt, farblos bleibt, also keinen Schwefelwasserstoff enthält.

und Bestimmung der gebildeten Phosphorsäure in bekannter Weise weiter vorgenommen.

Arsen.

Die *Sublimationsproducte des Arsens* hat F. W. Retgers[1]) einer Untersuchung unterzogen. Darnach giebt es kein amorphes Arsen; die bisher als „amorphes Arsen“ bezeichnete Modification ist krystallinisch. Mit Sicherheit sind zwei Modificationen zu unterscheiden: 1. das stabilere, hexagonale, specifisch schwerere, schwerer flüchtige, silberweisse, metallisch glänzende Arsen, welches im Sublimationsrohre am dichtesten bei der erhitzten Probe sublimirt und 2. das stabilere, wahrscheinlich reguläre, specifisch leichtere, leichter flüchtige schwarze Arsen, der eigentliche Arsenspiegel. Letztere Modification des Arsens entspricht dem gelben, regulären Phosphor, die erstere wahrscheinlich dem rothen, hexagonalen Phosphor. Arsen ist in jeder Modification — auch in feinster Vertheilung — stets undurchsichtig; gegentheilige Angaben (von gelbem, braunem und durchsichtigem Arsen) beruhen wahrscheinlich auf Beobachtungen von Verbindungen des Arsens (As_2O, AsH.). Die braunen Flecke auf Porzellan oder im Marsh'schen Apparat bestehen nicht aus dünnen Schichten des schwarzen Arsens, sondern aus dem braunen, festen Arsenwasserstoff (AsH), welcher durch Zersetzung des gasförmigen Arsenwasserstoffs (AsH_3), durch Hitze entstanden ist. — Bei der Sublimation des Arsens in indifferenten Gasen (z. B. Kohlensäureanhydrid) entstehen nur die beiden obengenannten Modificationen, bei Gegenwart von Sauerstoff oder Wasserstoff entstehen jedoch braune, durchsichtige Producte (As_2O, AsH.). Das reine Arsen ist in allen Flüssigkeiten unlöslich, dagegen lösen sich die Arsenwasserstoff-Flecke auf Porzellan in verschiedenen Flüssigkeiten mit Leichtigkeit auf, so in Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, in heisser Kalilauge u. a. m.

Zu dem von Reinsch empfohlenen *Nachweis von Arsen* giebt J. Clark[2]) einige Verbesserungen an. Das zu prüfende Material wird mit Salzsäure und einem Streifen Kupfer erwärmt, der Kupferstreifen in der Kälte mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd behandelt, der ganze Process mit dem abgewaschenen Kupferstreifen sammt Waschflüssigkeit wiederholt, die filtrirte und eingedampfte alkalische Lösung mit starker Salzsäure und Eisenchlorür destillirt und in dem Destillat das Arsen durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen und eventuell colorimetrisch bestimmt. Auch kann das abfiltrirte Schwefelarsen mit Lauge und Aluminium in Arsenwasserstoff übergeführt werden. Aus dem Rückstande vom Arsendestillat wird vorhandenes Antimon durch H_2S gefällt, der Niederschlag mit heisser Lauge vom Schwefelkupfer befreit und aus der filtrirten und angesäuerten Lösung das Antimon wieder als Sulfid gefällt. Die salzsaure Lösung des Sulfids kann im Marsh'schen Apparat weiter geprüft werden. Die angegebenen Methoden führen in jedem Falle zum Ziel, und es dürfte über-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, 403. 2) Journ. chem. Soc. 1893. I. 886—889.

flüssig sein, für den Nachweis von Arsen und Antimon in thierischem Gewebe das letztere zuvor zu zerstören.

Zur *quantitativen Bestimmung des Arsens* empfiehlt H. Bäckström[1]) die Wägung als Arsenpentoxyd als gute Resultate liefernd und schneller und einfacher, wie als Magnesiumpyroarseniat oder Arsentrisulfid. In die Arsenlösung wird H_2S zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade eingeleitet. Ist die Ausfällung vollständig, so wird die klare Lösung durch ein Filter abgegossen, der Niederschlag ein paar Mal durch Decantirung und dann auf dem Filter gewaschen. Darauf wird derselbe in ein Becherglas gespült, auf dem Wasserbade eingetrocknet und endlich durch wiederholtes vorsichtiges Zusetzen kleiner Portionen rectificirter rauchender Salpetersäure oxydirt. Dasjenige Schwefelarsen, welches am Filter haftet, wird in Ammoniak gelöst, zur Trockne abgedampft, mit rauchender Salpetersäure in Lösung gebracht und mit der Hauptmenge vereinigt. Die vereinigte Lösung wird in einem Platintiegel zuerst auf dem Wasserbade, dann über einer kleinen Flamme abgedampft. Zuletzt wird die Temperatur — aber ohne dass der Boden zu glühen anfängt — gesteigert, bis alle Schwefelsäure verdampft ist. Das zurückgebliebene Arsenpentoxyd wird schnell gewogen, da es etwas hygroskopisch ist.

Durch eine sehr grosse Anzahl von Versuchen hat F. Neher[2]) festgestellt, dass bei genauer Einhaltung folgender Bedingungen das Arsen in einer Arsensäurelösung mit grosser Leichtigkeit und Genauigkeit das *Arsen als Pentasulfid bestimmt werden kann.* 1. Die zu fällende Lösung muss auf einen Theil Wasser wenigstens zwei Theile concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1,20 enthalten. 2. Ein ununterbrochener rascher Strom reinen Schwefelwasserstoffgases muss anderthalb Stunden lang in die Lösung eingeleitet werden. 3. Vor oder während der Fällung soll die Lösung nicht erwärmt werden; deshalb muss auch die Salzsäure nach und nach zugemischt werden. Das ausgefällte Arsenpentasulfid wird auf gewogenem Filter (oder besser im Gooch'schen Tiegel) gesammelt, zur Beseitigung von freiem Schwefel mit heissem Alkohol gewaschen und schliesslich bei 100° C. getrocknet. Die Beleganalysen weisen gute Uebereinstimmung auf. — Stark salzsaure Lösungen von Blei, Wismuth, Kadmium und Antimon bleiben beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff klar, so dass sich die Methode zur Bestimmung des Arsens in Lösungen, welche eines der letztgenannten Metalle enthalten, eignet.

Arsenige Säure. Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches[3]) schlägt für den Artikel *Acidum arsenicosum* folgende Fassung vor:

Weisse porzellanartige oder durchsichtige Stücke oder ein weisses Pulver, „welches", in einem Probirrohr vorsichtig erhitzt, ein weisses oder in glasglänzenden Octaëdern oder Tetraëdern krystallisirendes Sublimat

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1892, 663. 2) ebenda 1893, 45.
3) Apoth. Ztg. 1893, 212.

„giebt" und, auf Kohle erhitzt, sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches „verflüchtigt".

Das Präparat sei vollständig flüchtig und löse sich ohne Rückstand in 10 Theilen warmer Ammoniakflüssigkeit auf. Wird diese Lösung mit „10 Theilen Wasser" und überschüssiger Salzsäure versetzt, so darf sich dieselbe nicht gelb färben.

Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 cc siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 cc verdünnt, so müssen 10 cc dieser Lösung 10 cc Zehntel-Normal-Jodlösung entfärben.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,005 g.

Grösste Tagesgabe 0,02 g.

Die Commission giebt folgende Begründung der vorgeschlagenen (durch Gänsefüsschen angedeuteten) Aenderungen: Die Auflösung von 1 Theil arseniger Säure in 15 Th. Wasser ist eine sehr zeitraubende Arbeit und erscheint überflüssig durch die Forderung, dass sich die arsenige Säure in warmer Ammoniakflüssigkeit vollkommen ohne Rückstand löst, und dass diese Lösung auf Zusatz überschüssiger Salzsäure sich nicht gelb färbt. Deshalb ist der letzte Satz des ersten Absatzes im Text des Deutschen Arzneibuches in Wegfall gekommen. Versetzt man die Auflösung der arsenigen Säure in Ammoniakflüssigkeit ohne vorherige Verdünnung durch Wasser mit überschüssiger Salzsäure, so entsteht selbst in der noch warmen Flüssigkeit sofort eine Trübung und alsbald ein Absatz von arseniger Säure, wodurch geringe Mengen von Schwefelarsen der Wahrnehmung entgehen können. Durch die vorherige Verdünnung mit der angegebenen Menge Wasser bleibt die Flüssigkeit genügend lange klar, um eine Farben-Veränderung resp. eine Ausscheidung von Schwefelarsen erkennen zu können. Der Vorschlag, den letzten Absatz im Texte des Deutschen Arzneibuches ganz zu streichen, da die quantitative Gehaltsbestimmung der arsenigen Säure überflüssig sei (vergl. auch Thümmel, Pharm. Centralh. 1891, 53), hat eine Majorität in der Commission nicht gefunden.

Der Referent der Pharm. Centralh. [1]) empfiehlt, den ersten Absatz in folgendem Wortlaut wiederzugeben: „Weisse porzellanartige oder durchsichtige Stücke oder ein weisses Pulver. In einem Probirrohr vorsichtig erhitzt, giebt die arsenige Säure ein weisses etc." — Im zweiten Absatz ist das Wort „Präparat" durch „die arsenige Säure" zu ersetzen. — Der dritte Absatz müsse wie folgt lauten: „Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 cc siedendem Wasser gelöst und wird diese Lösung nach dem Erkalten auf 100 cc verdünnt, so müssen 10 cc der letzteren etc."

Arsenwasserstoff. F. W. Schmidt [2]) hat die Frage zu entscheiden versucht, ob sich *Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigen lässt,* und hierbei festgestellt, dass aus stärkeren Arsenlösungen das Arsen als Arsenwasserstoff nicht völlig sich

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 277. 2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, I. 353.

verflüchtigt. Dies gelingt aber, wenn man der Mischung, welche die Arsenlösung, Zinkstaub und Salzsäure enthält, Zinnchlorür hinzufügt.

Nach Vitali[1]) erfolgt die *Einwirkung von Arsenwasserstoff auf verdünnte Silbernitratlösung* thatsächlich nach der schon von Lassaigne angegebenen, aber von Marchlewski bezweifelten Gleichung (vergl. Jahresber. 1891, 250)

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 6H_2O = 2As(OH)_3 + 12HNO_3 + 12Ag.$$

Antimonwasserstoff reagirt in gleicher Weise, doch wird die entstehende antimonige Säure zugleich mit dem Silber niedergeschlagen, so dass also der hier entstehende dunkle Niederschlag aus Silber + antimoniger Säure besteht.

Wismuth.

Ueber die *Sulfate des Wismuths* scheinen, wie W. Kinzel[2]) mittheilt, wenig Untersuchungen vorzuliegen. Als neutrales Wismuthsulfat wird ein nadelförmiges Salz angegeben, welches man beim Eindampfen einer Lösung von Wismuthoxyd in 30- bis 40 %iger Schwefelsäure erhält. Ein eben solches, aus feinen, anscheinend monoklinen Nadeln bestehendes Sulfat wird bekanntlich auch erhalten durch anhaltendes Kochen von fein vertheiltem Wismuthoxyd mit einer Schwefelsäure von obiger Stärke. Das Wismuthoxyd verwandelt sich dann in der Flüssigkeit in lockere Nadeln des Sulfats. Aus der Mutterlauge werden beim Stehen weitere Mengen des Körpers ausgeschieden. Später erscheinen dann neben den Nadeln derbe, anscheinend hexagonale Tafeln, welche vielleicht ein neutrales Sulfat vorstellen. Zuverlässige Analysen konnten nicht ausgeführt werden, da dieser letztere Körper schwer frei von dem nadelförmigen zu erhalten ist. Das in feinen Nadeln krystallisirende Sulfat aber ist kein neutrales, sondern ein 1/3 basisches Salz der Formel: $Bi_2(OH)_2(SO_4)_2$.

Bor.

Zur *quantitativen Bestimmung des Bors* empfiehlt H. Moissan[3]) folgende Modification der Gooch'schen Methode: Man erhitzt im Kolben das trockne Gemisch mit Methylalkohol, wodurch alle Borsäure überdestillirt; an die Vorlage schliesst man noch ein Kugelrohr mit Ammoniak an, um Verluste zu vermeiden. Das Destillat giesst man auf frisch geglühtes Calciumoxyd, verdunstet den Methylalkohol und bestimmt die Borsäure nach dem Glühen aus der Gewichtszunahme. — (Nach Mittheilung von Reischle (Zeitschr. f. anorg. Chemie 4, 111) findet man nach der Methode von Gooch stets zu wenig Borsäure; am besten bewährt sich die Beseitigung der Borsäure als Borfluorid durch Zusatz von Fluorammonium, Abrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure, Glühen und Wägen desselben).

2) Pharm. Ztg. 1893, 416. 3) Compt. rend. T. CXVI, 1087—1091; ausführliches Referat in Apoth. Ztg. 1893, 387.

Borsäure. Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches[1]) hat dem ersten Absatz des Artikels *Acidum boricum*, um das, was zu sagen ist, „in gutem Deutsch" zu sagen, folgende veränderte Fassung gegeben: Farblose, glänzende, schuppenförmige, fettig anzufühlende Krystalle, „die" in 25 Th. „kalten Wassers", in 3 Th. „siedenden Wassers", in 15 Th. Weingeist, auch in Glycerin löslich sind. Sie „schmelzen" beim Erhitzen und „erstarren" zu einer glasartigen Masse. — Hierzu bemerkt der Referent der Pharm. Centralhalle: Hinter „erstarren" würde wohl „beim Erkalten" einzufügen sein; „kalten Wassers" und „siedenden Wassers" wäre, gemäss der Schreibweise des Arzneibuches in „kaltem Wasser" und „siedendem Wasser" abzuändern.

Zur *acidimetrischen Bestimmung der Borsäure* im Borax u. s. w. hat R. T. Thomson[2]) ein Verfahren angegeben. Man fügt zu der Lösung des Präparats Methylorange und soviel verdünnte Schwefelsäure, bis eben Röthung eintritt, verjagt dann die Kohlensäure durch Kochen, kühlt ab und setzt bis genau zum Verschwinden der Rothfärbung Natronlauge zu. Es ist nunmehr die Borsäure, welche gegen Methylorange vollständig neutral reagirt, im freien Zustande vorhanden, und sie wird nach Zusatz von soviel Glycerin, dass die Lösung nach beendeter Titrirung mindestens 30 % enthält, mit Phenolphtalein und Natronlauge titrirt.

Kohlenstoff.

Zur *Bestimmung der Kohlensäure in der Luft* hatte Rich. Hennig in Erlangen einen sehr handlichen Apparat construirt. Das dem Apparate zu Grunde liegende Princip ist das schon mehrfach für denselben Zweck benutzte, dass Phenolphtalein durch Natriumcarbonat roth gefärbt wird, durch Bicarbonat jedoch nicht. Mittels einer Aspiratorflasche, in welche aus einem graduirten Gefässe Wasser fliesst, wird die zu untersuchende Luft durch eine verdünnte Natriumcarbonatlösung von bekanntem Gehalt gesogen; wenn das Natriumcarbonat durch die Kohlensäure der Luft in Bicarbonat umgewandelt worden ist, erscheint die Flüssigkeit farblos. Man unterbricht das Durchsaugen der Luft und liest an dem Messgefässe die Menge der durchgesaugten Luft ab[3]).

2. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Kalium.

Kaliumjodid. Pharm. Austriaca VII schreibt zur Prüfung des Jodkaliums auf Jodat vor, die zerriebenen Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure zu übergiessen, wobei sich kein Jod ab-

1) Apoth. Ztg. 1893, 212; die Veränderungen sind durch „ " angedeutet.
2) durch Chem. Centralbl. 1893, 287. 3) Pharm. Centralh. 1893, 565.

scheiden darf. Die Methode ist nach Gehe & Co.[1]) nicht einwandfrei, weil bei derselben durch den Sauerstoff der Luft stets Jod abgespalten wird, und es giebt thatsächlich kein reines Jodkalium, das jenen Anforderungen entspräche.

Ueber die *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliumjodid.* Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bewirken in wässeriger Kaliumjodidlösung Ausscheidung von freiem Jod unter Entwicklung von Sauerstoff. Verwendet man neutrale oder schwach alkoholische H_2O_2-Lösungen, so ist eine Färbung der Kaliumjodidlösung nicht zu bemerken, bei angesäuerten Lösungen — es genügt schon Essigsäure — tritt dagegen sofort eine intensive Jodfärbung auf. Da das käufliche Wasserstoffsuperoxyd meistens neben Baryt freie Säure enthält, wird hier die Jodfärbung je nach dem Säuregehalt schwächer oder stärker auftreten. Dass das entweichende Gas aus reinem Sauerstoff besteht, ist leicht durch den Versuch nachweisbar, dagegen haben sich die Angaben verschiedener Lehrbücher, in denen von dem Auftreten freien Alkalis im Reactionsgemisch die Rede ist, nicht bestätigt. Nach G. F. Henning's[2]) Beobachtungen lässt sich der Vorgang am besten durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$H_2O_2 + KJ = KOH + HJ + O.$$
$$KOH + HJ = KJ + H_2O.$$

Hiernach erklärt sich auch, weshalb eine verhältnissmässig kleine Menge Kaliumjodid in neutraler Lösung ein grosses Volum H_2O_2 zu zersetzen vermag, und umgekehrt der Verlauf der Reaction bei Gegenwart von Säure.

Liquor Kalii arsenicosi. R. Dietel[3]) suchte den Einfluss verschiedener Klärungsmittel auf das Präparat festzustellen und ev. eine modificirte Herstellungsweise unter Innehaltung der Verhältnisse der Vorschrift des Arzneibuches zu finden. Derselbe stellt Folgendes fest:

100,0 Liquor Kalii arsenicosi geklärt durch	Klar innerhalb Stunden	Verlust bei Filtriren in 100,0.	Verlust an As_2O_3 im Liter	Verunreinigt durch:
3,0 Calc. carbon.	18	5,2	0	0
3,0 Talc. sbt. plv.	22	5,5	0	0
2,0 Bolus alba pp.	22	6,0	0,198	0
1,5 Magnes. carb.	23	11,0	0,594	Mg
1,0 Magnes. usta	24	10,9	0,693	Mg

Diese Versuche führten zu folgendem Verfahren: 3 g Calcium carbon. wurden mit 15,0 Spir. Meliss. comp. und 25,0 Aq. dest. gemischt und unter öfterem Schütteln bei Seite gestellt. Die Klärung war binnen wenigen Stunden beendet. Es wurde filtrirt, und das Filter mit ungefähr 15,0 destillirtem Wasser nachgespült. — Andererseits wurde die Herstellung des Liq. Kal. arsen. nach dem Arzneibuch vorgenommen bis zur vollzogenen Hinzufügung

1) Handelsber. von Gehe & Co. 1893, Sept. 2) Pharm. Ztg. 1893, 395. 3) ebenda 711.

der 40,0 Aq. dest. Nach dem Erkalten wurde obiges geklärte Gemisch hinzugethan und weiter mit Aq. dest. ergänzt bis zum Gesammtgewicht von 100,0. Man erhält auf diese Weise einen vollständig klaren, farblosen, dem Arzneibuch entsprechenden Liq. Kal. arsen. Kalk konnte in demselben nicht nachgewiesen werden.

Nach dem Entwurf der ständigen Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches [1]) erhält der Artikel *Liquor Kalii arsenicosi* folgende Fassung:

Ein Theil arsenige Säure 1
und
Ein Theil Kaliumcarbonat 1
werden mit
Einem Theile Wasser 1
bis zur völligen Lösung gekocht und hierauf
Vierzig Theile Wasser 40
hinzugefügt. Nach dem Erkalten sind
Zehn Theile Weingeist 10
Fünf Theile Lavendelspiritus 5
und so viel Wasser zuzugeben, dass das Gesammtgewicht
Hundert Theile 100
beträgt.

Klare, farblose, stark alkalische, in 100 Theilen 1 Theil arsenige Säure enthaltende Flüssigkeit, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht gelb gefärbt oder gefällt wird, wohl aber durch nachherigen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser.

5 cc, mit einer Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 cc Wasser und mit einigen Tropfen Stärkelösung vermischt, müssen 10 cc Zehntel-Normal-Jodlösung entfärben; durch einen weiteren Zusatz von 0,1 cc Zehntel-Normal-Jodlösung entstehe eine blaue Färbung, welche nicht sofort wieder verschwinde.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,5 g.

Grösste Tagesgabe 2,0 g.

Eine neue, von St. Györy [2]) angegebene *volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung der Fowler'schen Lösung und des Brechweinsteins* beruht auf der Oxydation des As_2O_3 bezw. Sb_2O_3 zu As_2O_5 bezw. Sb_2O_5 in salzsaurer Lösung durch bromsaures Kalium, entsprechend der Gleichung:

$$2KBrO_3 + 2HCl + 3As_2O_3 = 2KCl + 2HBr + 3As_2O_5.$$

Fowler'sche Lösung wird mit etwa der gleichen Menge 10 %ig. Salzsäure und der doppelten Menge Wasser versetzt, mit 1 Tropfen Methylorangelösung (1 = 1000) tingirt und mit Zehntel-Normal-Kaliumbromatlösung unter stetigem Umrühren titrirt, bis die Rosafarbe verschwindet und die Lösung vollständig farblos wird. Die Endreaction ist sehr scharf, schon ein überschüssiger Tropfen

1) Apoth. Ztg. 1893, 619. 2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 415.

Kaliumbromatlösung färbt die Flüssigkeit durch freies Brom gelb. — Bei Brechweinstein nimmt man auf ppt. 0,3 g etwa 25 cc 10 %ig. Salzsäure und verfährt wie vorhin. — Wie die vom Verfasser mitgetheilten Bestimmungsergebnisse zeigen, ist die Methode sehr genau und zuverlässig.

Natrium.

Ueber die Salpeter-Industrie in Schweden seit einigen Jahrhunderten giebt Ekstrand [1]) einen ausführlichen und sehr interessanten Bericht.

Natriumphosphat. Die *Prüfung des Natriumphosphats* nach dem Arzneibuch lässt nur grössere Mengen von Carbonat erkennen. Einer der Mitarbeiter der Pharm. Centralhalle glaubte eine schärfere Prüfungsmethode darauf basiren zu können, dass carbonathaltiges Natriumphosphat mit Chlorammonium und Magnesiumsulfat einen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat geben werde. E. Geissler [2]) prüfte nach diesen Angaben, fand aber, dass auch reines von Carbonat freies Natriumphosphat mit absolut neutralem Chlorammonium und Magnesiumsulfat einen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat giebt. Der Process ist wahrscheinlich folgender:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl + MgSO_4 = MgNH_4PO_4 + NaHSO_4 + NaCl.$$

Es giebt aber eine andere, sehr nahe liegende Reaction, um nachzuweisen, ob Natriumphosphat Spuren von Carbonat enthält. Reines Natriumphosphat, wie oben dargestellt, lässt nämlich Phenolphtaleïnlösung ungefärbt, während solches, welches auch nur $^1/_{10}$ % Carbonat enthält, Phenolphtaleïn roth färbt. Die im Handel befindlichen Sorten von Natriumphosphat färbten Phenolphtaleïn sämmtlich.

Th. Salzer [3]) berichtete über das *Verhalten von Schwefel und den Halogen gegen neutrales Natriumpyrophosphat.*

Natriumcarbonat. Zur *Herstellung von Soda in kleinen Krystallen* fügt man nach A. Kind [4]) D. R.-P zu 100 Th. Ammoniaksoda in Form eines feinen lockeren Pulvers allmählich und unter fortwährendem Rühren 70 Th. Wasser von 80 bis 90° und bearbeitet die entstandene teigartige Masse so lange, bis alles Wasser gebunden ist. Die Masse schwillt hierbei zu einem Haufwerk feiner Krystallnadeln an und ist, sobald sie hinreichend abgekühlt ist, ohne Weiteres zur Verpackung fertig. Ein schäumendes Waschpräparat erhält man, indem man in dem mit Ammoniaksoda zu mischenden Wasser zuvor eine beliebige Menge Seife löst.

Natrium chloroborosum (*Barmenit*) hat G. Kottmayer [5]) untersucht und folgende Zusammensetzung gefunden: Wasser 40,10, Natriumchlorid 3,09, Natrium an Borsäure gebunden 17,23, Borsäure als Differenz nach Behandlung mit HFl. 39,58 %.

1) Svensk kemisk tidskrift 1892, 24. 2) Pharm. Centralh. 1893, 730. 3) Arch. Pharm. 1893, 663. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 5) Pharm. Post 1892, 1192.

Eine geringe Chlormenge, sowie eine minimale Spur Eisen wurden bei der Analyse nicht weiter berücksichtigt. Das Verhältniss des Natriums zur Borsäure ist mit genügender Annäherung = 1 : 2 Mol., voraussichtlich, dass in dem Präparat keine freie Borsäure, sondern nur Natriumbiborat vorhanden war (der Borax ist ausserdem noch ein wenig verwittert). Hieraus erklärt sich auch die stark alkalische Reaction einer wässerigen Lösung des Präparates. Was die von Rüger für dieses Präparat aufgestellte merkwürdige Formel: $Bo(NaO)_2Cl$ betrifft, so vermisst man vor Allem die gefundenen 40 % Krystallwasser und findet nicht den geringsten Anhaltspunct zur Beurtheilung, warum von den laut Formel vorhandenen 28,4 % Chlor nur 0,02 % als wirksames Chlor nachweisbar sein sollen. Da das „Natrium chloroborosum" thatsächlich in wässeriger Lösung eine geringe Menge wirksames Chlor enthält und auch im trockenen Zustand einen schwachen chlorähnlichen Geruch besitzt, so ist gewiss die Annahme näherliegend, dass dasselbe nichts weiter vorstellt, als einen bereits etwas verwitterten mit Chlorgas imprägnirten Borax. Ein als vollständig gelungen zu bezeichnender Laboratoriumsversuch, Natr. chloroborosum durch Behandeln von verwittertem Borax mit feuchtem Chlor zu bereiten, bestätigt diese Vermuthung.

Rudolf Ebert[1]) begründet seinen ablehnenden Standpunct dem Rüger'schen Natrium chloroborosum gegenüber, der ihm von Seiten Rüger's den Vorwurf der Unkenntniss zugezogen hatte, in folgender Weise: 1. Die Verbindung $Bo(NaO)_2Cl$ ist der Chemie bisher unbekannt. 2. Die mögliche Existenz derselben vorausgesetzt lässt sich von ihr keine Abspaltung von nascirendem Chlor erwarten. 3. Eine solche Abspaltung involvirt nicht die Entstehung von Ozon in statu nascendi im Rüger'schen Sinne und 4. das Ozon in statu nascendi erfüllt nicht alle respectiven Anforderungen im Laab'schen Sinne. Was die therapeutische Wirksamkeit der Rügerschen Präparate betrifft, so will Verfasser von einer Kritik derselben ganz absehen aus dem Grunde, weil sie vom Standpunct einer reellen Wissenschaft aus seiner Meinung nach nicht existiren.

Der von Rüger dargestellte und von Wasmuth & Co. in den Handel gebrachte *Liquor Natrii chloroborosi* ist ebenfalls von G. Kottmayer[2]) untersucht worden. Das Präparat stellt eine klare farblose Flüssigkeit dar, die ein spec. Gewicht von 1,075 besitzt und nach unterchloriger Säure riecht. Der Geschmack ist unangenehm laugenhaft, die Reaction stark alkalisch. In 10 cc oder 10,75 g waren enthalten:

Sogenanntes wirksames Chlor 0,0599, Gesammt-Chlor 0,1034; demnach als Hypochlorid vorh. Chlor 0,0299, als Chlorid vorh. Chlor 0,0735; Kohlensäure 0,0120, Borsäureanhydrid (B_2O_3) 0,2949, Kalium 0,0070, Natrium 0,3491, Thonerde Spuren.

Hieraus berechnet sich mit Fortlassung von Ka_2O und CO_2 als nebensächlicher Bestandtheile folgende Zusammensetzung:

1) Wien. klin. Wochenschr. 1892 No. 50; durch Pharm. Ztg. 1893, 459.
2) Pharm. Post 1893, 89.

NaCl 0,1211, NaClO 0,0629, Na_2O = 0,2596 oder NaOH = 0,3350, B_2O_3 = 0,2949 oder BO_3H_3 = 0,5224, insgesammt 1,0114 = 9,7 %.

Rechnet man hierzu Ka_2O und CO_2, so beträgt der Salzgehalt 9,9 %, und wenn man die vorhandene Borsäure auf Borax + $10H_2O$ berechnet, so ergeben sich 11 % gelöster Substanz und nicht 15 %, wie die Fabrikanten angeben. Das Verhältniss von Na_2O zu B_2O_3 ist nahezu wie 1 : 1, die gefundene Borsäureverbindung ist deshalb als primäres Natriumorthoborat aufzufassen, so dass der Liquor natr. chloro-borosi als eine Lösung dieses Salzes anzusehen ist, der Natriumhypochlorid zugesetzt wurde.

Rubidium.

Als Ausgangsmaterial für die *Darstellung des Rubidiumjodids* dient der Rubidiumalaun, den man in wässriger Lösung mit Aetzkalk und Jodcalcium behandelt. An Stelle von Aetzkalk und Jodcalcium lassen sich Aetz-Baryt oder -Strontian bezw. Jod-Baryum, -Strontium, -Eisen, oder -Ammonium verwenden. Das nach bekannten Methoden rein dargestellte Jodrubidium soll zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.[1])

Das *Jodrubidium,* welches als Ersatz für Jodkalium und Jodnatrium empfohlen wird, bildet weisse, an der Luft haltbare, geruchlose Krystalle, welche einen milderen Geschmack besitzen als das Jodkalium. Es löst sich auch noch etwas leichter in Wasser als Jodkalium. Für die Anwendung des Jodrubidiums wird angegeben, dass es bei gleicher therapeutischer Wirkung wie Jodkalium nicht die oftmals störenden Nebenwirkungen des letzteren, welche auf dessen Kaliumgehalt zurückzuführen sind, besitzt. Das Jodrubidium wird vom Magen auch bei längerem Gebrauch gut vertragen und ist besonders für mit Anlage zu Herzschwäche behaftete Personen zu empfehlen. Die Thatsache, dass die Praktiker dem Jodkalium vor dem Jodnatrium trotz des höheren Jodgehaltes des letzteren den Vorzug geben, hat ihren Grund darin, dass das Kaliumsalz prompter wirkt, wohl in Folge seines Molekulargewichtes und der grösseren electrischen Leitungsfähigkeit. Nach diesen beiden Richtungen hin nimmt jedoch das Rubidium eine noch höhere Stelle ein.

Calcium.

Chlorkalk. G. Lunge und F. Backofen[2]) veröffentlichen eine Tabelle über die *specifischen Gewichte von Chlorkalklösungen,* zu denen ihnen eine gute käufliche Waare gedient hat. Dass die Tabelle auf einen alten, viel überschüssiges Calciumchlorid und -Chlorat enthaltenden Chlorkalk nicht passt, ist selbstverständlich.

---

1) D. R.-P. 66286 für E. u. H. Erdmann in Halle. 2) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 326.

Eine Chlorkalklösung von 15° C. und einem spec. Gewicht von	enthält im Liter bleichendes Chlor in Grammen
1,1155	71,79
1,1150	71,50
1,1105	68,40
1,1100	68,00
1,1060	65,33
1,1050	64,50
1,1000	61,50
1,0950	58,40
1,0900	55,18
1,0850	52,27
1,0800	49,96
1,0750	45,70
1,0700	42,31
1,0650	39,10
1,0600	35,81
1,0550	32,68
1,0500	29,60
1,0450	26,62
1,0400	23,75
1,0350	20,44
1,0300	17,36
1,0250	14,47
1,0200	11,41
1,0150	8,48
1,0100	5,58
1,0050	2,71
1,0025	1,40
1,0000	Spur

Calcium bisulfurosum liquid. ist eine farblose oder schwach gelbe, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit von 8° Bé. Das Calciumbisulfit erfüllt nach Henry Berg (Eira, Stockholm 1892, XVI, S. 35 und 69) alle Forderungen, die wir an ein ideales Antisepticum stellen können, denn es ist leicht darstellbar, billig, handlich und haltbar, ungiftig für den Menschen und doch sehr giftig für die pathogenen Mikroben; in Folge seines Geruches kann es ferner leicht erkannt werden, wodurch Verwechselungen ausgeschlossen sind. Mit dem 4- bis 8fachen seines Volums Wasser verdünnt, dient es als Gurgelwasser bei katarrhalischen Affectionen der Schleimhäute; Lösungen derselben Stärke erweisen sich vortheilhaft bei der Behandlung der Vaginitis, Endometritis, von Ekzemen, Verbrennungen und Geschwüren, desgleichen wirkt die verdünnte Calciumbisulfitlösung, auf die Rachenschleimhaut verstäubt, bei Diphtherie ausserordentlich günstig. Es ist zu bemerken, dass das Präparat weder concentrirt, noch in Verdünnung mit Metallen (Zinnlöffel etc.) in Berührung gebracht werden darf. [1])

Calciumcarbonat. Die Firma G. Hell & Co. [2]) in Troppau berichtet, dass sie in Calcium carbonicum praecipitatum, welches sich durch grosse Leichtigkeit auszeichnete, einen Zusatz von nahezu 20 % Magnesia gefunden hat.

1) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 2) Pharm. Post 1893.

Nach dem deutschen Arzneibuch würde man die Magnesia in der Ammoniakprobe finden, vorausgesetzt, dass man zum Lösen keinen Ueberschuss von Salzsäure verwendet hatte, die mit dem nun zuzusetzenden Ammoniak Chlorammonium bilden würde, welches bekanntlich, falls es in genügender Menge vorhanden ist, die Fällung von Magnesiumoxydhydrat verhindert. Empfehlenswerth zum *Nachweis der Magnesia* ist daher folgende Probe, welche das Arzneibuch nicht angiebt: „Die mit Hülfe von Salzsäure hergestellte wässerige Lösung des Calciumcarbonats (1 = 50) darf durch zugesetztes überschüssiges Kalkwasser nicht getrübt werden.“ Durch das Kalkwasser würden Calciumphosphat und Magnesia gefällt werden. Um im vorliegenden Falle und anderen ähnlichen leicht erkennen zu können, wenn das zuzusetzende Reagens (hier Kalkwasser) im Ueberschuss vorhanden ist, empfiehlt es sich, ein kleines Stückchen Lackmuspapier in die Flüssigkeit zu geben, dessen Farbenänderung leicht zu beobachten ist. [1])

Ueber den *Nachweis von Magnesia im Calciumcarbonat* siehe auch Jahresber. 1892, 288.

Calciumchlorat. Die im ersten Theile der Kaliumchloratfabrikation beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch mitunter auftretende *Rothfärbung der Calciumchloratlösung* ist nach Bailey und Jones [2]) durch die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Mangans bedingt. Edm. Wagner [3]) bestätigt diese Angaben vollständig; er beobachtete bei der spectroskopischen Untersuchung einer solchen Lösung die charakteristischen Absorptionsstreifen des Permanganats.

Calciumsulfat. Guter Verbandgyps muss nach Torey [4]) folgenden Anforderungen genügen: 1. Der Gyps sei ein völlig weisses, trockenes und feines Pulver, welches beim Sieben durch ein Haarsieb mit etwa 360 Maschen im Quadratcentimeter keinen Rückstand gebe. 2. Werden 5 g Gyps mit 25 cc Wasser geschüttelt, so entstehe eine Milch, aus der sich nach einigen Minuten der Gyps in Pulverform abscheide; nach $^1/_2$ Stunde bemerkt man auf dem Kolbenboden zuweilen geringe Mengen gelber oder bräunlicher Pünctchen. Die überstehende Flüssigkeit sei klar, farblos und von neutraler Reaction. 3. Beim Uebergiessen von 2 bis 3 g Gyps mit 8 cc verdünnter Salzsäure kann die Entwickelung einiger Kohlensäurebläschen, nicht aber ein Aufbrausen zugestanden werden. Beim Trocknen im Exsiccator verliere er nicht mehr als 1,5 %, bei weiterem vorsichtigen Erhitzen im Luftbade bis 170° nicht mehr als 5,5 % an Gewicht. 5. 100 g Gyps mit 50 cc Wasser von Zimmertemperatur im Porcellanmörser eine Minute lang durchgemischt, liefere einen Brei, welcher, der Ruhe überlassen, in 10 bis 15 Minuten eine völlig weisse harte Masse gebe; von dieser abgeschlagene Stücke seien schwer zu brechen, kleinere

1) Pharm. Centralh. 1893, 480. 2) Chem. Ztg. 1893, Rep. 117. 3) Chem. Ztg. 1893, 658. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893.

Stücke sollen bei starkem Druck zwischen den Fingern nicht bröckeln; grössere Stücke mit Wasser von Zimmertemperatur übergossen, sollen in 24 Stunden nicht zu Pulver zerfallen. Die Anstellung der unter 5. beschriebenen Proben hält Verfasser für gewöhnlich als ausreichend.

Strontium.

Unter den neu eingeführten Heilmitteln sind auch einige *Salze des Strontiums* — Brom- und Jodstrontium und milchsaures Strontium — zur Behandlung von Dyspepsie, einigen Formen der Epilepsie, der Albuminurie u. s. w. mit Vortheil verwendet worden. O. Curtman [1]) hat über die Eigenschaften der genannten Salze, wie sie im Handel vorkommen, Untersuchungen angestellt, aus denen wir zur Vervollständigung früherer Mittheilungen (Jahresber. 1892, 288) Folgendes anführen: Bromstrontium kommt im Handel in zwei Varietäten vor. Die eine, ein weisses, granulirtes, wasserfreies Präparat $SrBr_2$, die andere in farblosen, durchsichtigen Krystallen von der Formel $SrBr_2 + 6H_2O$. Beide Varietäten ziehen rasch Wasser aus der Luft an und zerfliessen. Sie sind geruchlos und von salzig-bitterem Geschmack. Bei 15 ° C. erfordert das Salz etwa gleiche Theile Wasser zur Lösung und nur etwa die Hälfte dieser Quantität bei Siedehitze. Auch in Alkohol sind beide Varietäten leicht löslich und werden aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether gefällt. Die wässerige Lösung reagirt neutral, oder sehr schwach sauer. Wie alle Strontium-Salze färbt es die Flamme intensiv roth. Eine Untersuchung mehrerer Proben verschiedener Provenienz ergab, dass die Salze etwa 2 % Chlorstrontium enthalten, von anderen Verunreinigungen aber ziemlich rein sind. — Jodstrontium. Auch dieses Salz kommt in wasserfreier Form als weisses granulirtes Pulver, oder mit 6 Molekülen Krystallwasser in durchsichtigen, farblosen, hexagonalen Täfelchen im Handel vor. Wie das Bromsalz, ist es zerfliesslich. Dem Lichte ausgesetzt, wird es gelb von ausgeschiedenem Jod. Ein Theil des Salzes erfordert 0,6 Theile kaltes und etwa ein Viertel seines Gewichtes von siedendem Wasser zur Lösung. Auch in Alkohol ist es löslich, nur wenig in Aether. Beim Erhitzen verliert es Jod und lässt schliesslich Strontiumoxyd zurück. Die Prüfung der Handelswaare ergab etwa 98 % reines Salz und 2 % Chlorstrontium. — Strontium-Lactat kommt als weisses, granulirtes Präparat, oder auch in grösseren Klumpen oder Kugeln mit strahligem, krystallinischem Bruche im Handel vor. Meist ist es gänzlich oder wenigstens nahezu wasserfrei. Zur Lösung erfordert es etwa 4 Theile kaltes und die Hälfte seines Gewichtes von siedendem Wasser. Die Lösung wird leicht übersättigt. Kühlt man nämlich eine bei Siedehitze übersättigte Lösung, so bleibt, sogar bis zu recht niederer Temperatur die Lösung völlig klar und erst nach vielen Stunden erstarrt sie und bildet kugelige,

---

1) New-Yorker Pharm. Rundschau 1893, 32.

strahlige Krystallmassen, welche dem klinorhombischen System anzugehören scheinen. Ausser den bekannten Strontiumreactionen giebt dieses Präparat die Reactionen der Milchsäure; also Aldehyd-Geruch, wenn man der Lösung etwas Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zusetzt; dagegen entwickelt sich kein Geruch beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zum trockenen Salze. Glühen verwandelt das Salz in Carbonat, und es lässt sich als solches leicht auf alkalimetrischem Wege bestimmen. Curtman fand den Durchschnitt der Handelswaare zu 98,6 %. —

Da Baryum manchmal im Rohstrontian vorkommt und wegen seiner giftigen Eigenschaften eine gefährliche Verunreinigung sein würde, so ist bei der Prüfung hauptsächlich dessen Abwesenheit zu constatiren. Dies lässt sich leicht mittelst Kaliumdichromat ausführen, welches aus neutraler (oder Essigsäure enthaltender) wässeriger Lösung nur das Baryum ausfällt, das Strontium aber in Lösung lässt. In keinem der von verschiedenen Quellen bezogenen Präparate gelang es Curtman, auch nur eine Spur von Baryum zu finden. Die Durchschnittsdosis aller drei Salze ist etwa 2 g zwei- bis dreimal täglich.

Blei.

Lithargyrum. In 20 Proben Bleiglätte fand E. Dieterich [1]. 0,1—1,15 % Glühverlust und 0,26—1,08 % in Essigsäure Unlösliches.

Aluminium.

Alumen ustum. Die Lösung des lege artis gebrannten Alauns geht bekanntlich sehr langsam vor sich und erfordert über 24 Stunden Zeit. Bei der präcisen Ausdrucksweise, deren sich das Arzneibuch in den meisten Fällen bedient, dürfte, wie Gehe u. Co. [2]) ausführen, eine genauere Zeitangabe statt des „langsam" angebracht sein. Die Fälle sind nicht selten, in denen der gebrannte Alaun wegen unvollkommener Löslichkeit beanstandet wird, während man in der Regel nur nicht lange genug wartet. Zum Theil hat dies zur Folge, dass unvollständig gebrannte Fabrikate, mit denen dem Arzte sicher nicht gedient sein kann, der schnelleren Löslichkeit wegen bevorzugt werden. [2])

Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt für den Artikel *Alumen ustum* folgende Fassung vor:

„Hundert Theile fein gepulverter Kali-Alaun 100
werden in dünner Schicht bei mässiger Wärme (60°) so lange getrocknet, bis der Rückstand
siebzig Theile 70
wiegt, dann in einer Porcellanschale zuerst im Wasserbade, später

1) Helfenb. Annal. 1892. 2) Handelsbericht 1893, Sept.

im Sandbade bei 150—160° getrocknet, bis der Rückstand nicht mehr als
fünfundfünfzig Theile 55
beträgt.

Weisses Pulver, welches bei 60° nichts an Gewicht verlieren darf und sich sehr langsam in 30 Theilen Wasser fast vollständig auflöst.

Die Lösung zeige die Reactionen des Kali-Alauns.

Vor Luft geschützt aufzubewahren."

Begründung dieser Fassung seitens der Commission:

Veranlassung zur Aufnahme der Bereitungsvorschrift bildet die in letzter Zeit häufiger wahrgenommene Unlöslichkeit des käuflichen Präparates. Die vorgeschlagene Bereitungsvorschrift ist bis auf wenige kleine Abänderungen, die von der Pharmacopoea Germanica Ed. altera gegebene, welche recht gut war. Da nach ihr ein vollkommen wasserfreies Präparat erhalten wird, so ist ein solches auch in der Prüfungsvorschrift verlangt worden. Käufliche Präparate ergeben einen höchstens 1 % betragenden, in Wasser unlöslichen Rückstand, der vielleicht eben zu gestatten wäre. Nach obiger Vorschrift wurde vom Referenten ein, wenn auch sehr langsam, so doch vollständig lösliches Pulver erhalten. — Giebt das Arzneibuch auch im Allgemeinen keine besondere Vorschriften über die Aufbewahrung der Arzneimittel, so empfiehlt sich nach Ansicht der Commission eine solche bei Alumen ustum, weil dieses Präparat an der Luft wieder Feuchtigkeit anzieht, ohne dass sich dies im äusseren Ansehen bemerkbar macht.[1])

Der Referent der Pharm. Centralh. vermisst an dieser Fassung die präcisere Angabe der Zeit, binnen welcher sich das Pulver fast vollständig auflösen soll.

Aluminiumsulfat. Dieselbe Commission schlägt für den Artikel Aluminium sulfuricum folgende Fassung vor:

Weine, krystallinische Stücke, welche sich in 1,2 Theilen kaltem, weit leichter in heissem Wasser, „nicht in Weingeist lösen". Die wässerige Lösung ist von saurer Reaction und saurem, zusammenziehendem Geschmacke; sie giebt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen, und mit Natronlauge einen farblosen gallertartigen, im Ueberschusse „des Fällungsmittels" löslichen Niederschlag, der sich auf genügenden Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder abscheidet.

Die filtrirte wässerige Lösung (1 = 10) sei farblos und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, noch auf Zusatz einer gleichen Menge Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nach 5 Minuten mehr als opalisirend getrübt.

20 cc der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen „durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung" nicht sofort gebläut werden.

(Die vorgeschlagenen Aenderungen am Texte des Arzneibuches (in Gänsefüsschen angedeutet) sind nur redactioneller Art. Der

1) Apoth. Ztg. 1893, 419. 2) ebenda.

Vorschlag, das in Schuppen krystallisirte reinere Salz zu verlangen, da zur Herstellung eines guten Liquor Aluminii acetici die grösstmöglichste Reinheit dieses Präparates Vorbedingung sei, hat innerhalb der Commission angesichts der grossen Vertheuerung und der ausschliesslichen äusserlichen Verwendung des Salzes keine Majorität gefunden.)

Chrom.

Chromsäure. Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches [1]) schlägt für den Artikel *Acidum chromicum* folgende Fassung vor:

Dunkelbraunrothe, stahlglänzende, in Wasser leicht „lösliche" Krystalle, „welche beim Erwärmen" mit Salzsäure Chlor „entwickeln". Die wässerige Lösung der Chromsäure (1 = 100) darf „nach Zusatz von Salzsäure" durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. „0,1 g Chromsäure sollen nach dem Glühen 10 cc Wasser nach dem Filtriren kaum merklich gelb färben."

Vorsichtig aufzubewahren.

Begründung dieser Fassung: Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand wird immer an Wasser eine geringe Menge abgeben, da eine von Kali absolut freie Chromsäure kaum oder doch nur mit grossen Kosten herzustellen sein wird.

Der Referent der Pharm. Centralhalle will den ersten Satz anders construirt wissen, denn nicht die in Wasser löslichen Krystalle entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor, sondern aus der Salzsäure wird Chlor entwickelt, wenn sie mit Chromsäure erwärmt wird. Der letzte Satz würde besser wie folgt lauten: Wird 0,1 g Chromsäure geglüht und der Rückstand in 10 cc Wasser gelöst, so darf die Flüssigkeit nach dem Filtriren nicht merklich gelb gefärbt sein.

Eisen.

Die *Eisenrhodanidreaction,* unter günstigen Bedingungen bekanntlich eine der schärfsten, tritt in bestimmten Fällen nicht ohne Weiteres ein. In Eisenoxydlösungen, welche mit Natriumacetat versetzt sind, also Ferriacetat enthalten, tritt auf Zusatz von Rhodankalium die dunkelrothe Färbung erst dann ein, wenn man viel Salzsäure zusetzt. Nach H. Schulze [2]) verhalten sich Lösungen des basischen Eisenchlorides (Liquor Ferri oxychlorati) ebenso. Säurefreie und stark verdünnte Lösungen der Eisenoxydsalze werden nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur unempfindlich gegen Rhodanidlösung, concentrirtere aber dann, wenn man sie erhitzt. Die Unwirksamkeit des Rhodankaliums als Reagens auf Eisenoxydsalze erklärt sich in den angeführten, wie in anderen analogen Fällen, durch die Dissociation, welche säurefreie, wässerige Lösungen dieser Salze unter dem Einflusse der Zeit, der Verdünnung und erhöhter Temperatur erleiden. Sie enthalten dann das Eisen nicht mehr in der Form

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 212 (die Aenderungen sind in „" angedeutet).
2) Chem. Ztg. 1893, 2.

von Salzen, sondern in der Graham'schen Modification des löslichen Eisenhydroxydes. Erst beim Zusatz einer genügenden Menge freier Säure wird das Ferrisalz zurückgebildet und dadurch die Vorbedingung zur Bildung von Eisenrhodanid durch Wechselzersetzung gegeben.

Ueber die *Eisenreaction mit Ferrocyankalium;* von Carl Müller[1]). Verf. knüpft an die vor einiger Zeit von Molisch (Ber. d. d. bot. Ges. 1893, XI, 73) veröffentlichte Arbeit über den Nachweis „maskirten Eisens" in den Pflanzen durch Ferrocyankalium an. Molisch hatte den Nachweis dieses maskirten Eisens dadurch geführt, dass er die betreffenden Pflanzentheile mit Kalilauge behandelte, dadurch ein Aufschliessen bewirkte und nun mit Ferrocyankalium reagirte. Von Arthur Meyer darauf aufmerksam gemacht, ob nicht vielleicht der nach der Behandlung der Pflanzentheile mit Kalilauge nachweisbare Eisengehalt aus der Kalilauge herrühren könne, hatte Molisch diesem Einwurf Rechnung getragen und war zu der Ueberzeugung gelangt, dass Meyer's Muthmaassung wohl begründet war, und dass Molisch' Beobachtungen daher einer Correctur bedurften. Demgegenüber glaubt nun Carl Müller durch seine Versuche festgestellt zu haben, dass Molisch seiner ersten unrichtigen Angabe eine zweite unrichtige hinzugefügt hat. Carl Müller behauptet Folgendes: Das im Handel in Stangenform käufliche Kaliumhydroxyd ist in den von ihm untersuchten Fällen eisenfrei befunden worden. Alle in Glasgefässen aufbewahrten, aus eisenfreiem Kaliumhydroxyd hergestellten Kalilaugen zeigen nach einiger Zeit Eisenreaction, deren Intensität in erster Linie von der Dauer der Einwirkung des Kalis auf das betreffende Glas, ausserdem aber von der Zusammensetzung des Glases selbst abhängt. Das in den Kalilaugen nachweisbare Eisen entstammt also den zur Aufbewahrung benutzten Glasgefässen. Verf. erinnert auch daran, dass die Blutlaugensalzprobe zum Nachweise von Eisen in denjenigen Fällen mit grösster Vorsicht zu handhaben ist, wo es sich um den Nachweis von Eisenspuren handelt. Es darf dabei nur der Reactionsbefund unmittelbar nach Anstellung der Reaction berücksichtigt werden. In angesäuertem Zustande scheiden alle Blutlaugensalzproben nach einiger Zeit blaue Niederschläge ab. Was also die von Molisch angegebene Methode des Nachweises angeblich in maskirter Form in pflanzlichen Objecten vorhandenen Eisens betrifft, so ist dieselbe zu verwerfen. Auch die neuerdings von Molisch ausgesprochene Ansicht, dass die in Kalilauge liegenden Pflanzenobjecte aus der Lauge das angeblich im käuflichen Kaliumhydroxyd in „nicht nachweisbaren" Spuren enthaltene Eisen accumuliren und damit den Eisengehalt des Kalis beweisen, sei von Grund aus verfehlt. Müller sieht sich zu der Mahnung veranlasst, es sollten in allen Fällen makrochemische Reactionsmethoden vor

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 88; Apoth. Ztg. 1893, 174; Pharm. Centralh. 1893, 219; Pharm. Ztg. 1893, 229.

ihrer Anwendung bei Präcisionsuntersuchungen, besonders vor ihrer Anwendung in der botanischen Mikrochemie einer sorgfältigen Prüfung unterzogen werden. — Pinner und Kinzel treten dafür ein, dass dem Eisengehalt des Glases wohl kaum die vorwiegende Beeinflussung der Ferrocyankaliumlösung hinsichtlich der Berlinerblaubildung zugeschrieben werden dürfe, sondern dass letztere besonders in saurer Lösung, oder falls die Luft Zutritt habe, sehr leicht eine Zersetzung in dem angegebenen Sinne erleide.

Sautermeister wies in einem vor jetzt zwei Jahren gehaltenen Vortrag über die *Prüfung des Ferrum pulveratum und reductum* darauf hin, dass die Gegenwart von Arsen mit der vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Marsh'schen Probe niemals ermittelt werden könne, ja dass sogar ganz bedeutende absichtliche Zusätze von arseniger Säure sich der Marsh'schen Probe entziehen (Jahresber. d. Pharm. 1891, 261). Clessler[1]) findet die Angabe Sautermeister's vollauf bestätigt. Auch er konnte weder auf geringen, noch stärkeren Zusatz von arseniger Säure jemals einen Arsenspiegel erhalten, eben so wenig im Filtrat Arsen nachweisen. Auch bei genauester Einhaltung des von Warnecke (Jahresber. 1891, 261) empfohlenen Modus, nach welchem eine stark verdünnte Säure anzuwenden ist und die Wasserstoffentwickelung erst einige Zeit im Gange gewesen sein muss, erhielt Clessler nur einmal einen kaum wahrnehmbaren Fleck von gelbbräunlicher Färbung. Der sammetschwarze, sehr fein zertheilte unlösliche Rückstand löste sich auf Zusatz von Kaliumchlorat mit Leichtigkeit in Salzsäure zu einer gelbrothen Flüssigkeit, von welcher ein ganz geringer Theil, mit dem Bettendorf'schen Reagens versetzt, nach vorgängigem Verjagen des freien Chlors durch Erhitzen dunkelschwarze Abscheidung ergab. Es lag somit eine in Salzsäure völlig unlösliche Verbindung von Arsen mit Eisen vor. Eine solche Verbindung findet sich in der Natur als Arsenikalkies = $FeAs_2$ und Clessler hat experimentell nachgewiesen, dass die sich bei obiger Untersuchungsmethode bildende unlösliche Eisenarsenverbindung ebenfalls der Zusammensetzung $FeAs_2$ entspricht. Ein Versuch, ob sich das in der rohen Salzsäure reichlich vorkommende Arsen nicht ebenfalls durch stürmische Wasserstoff-Entwickelung mittelst Eisens abscheiden lasse, fiel negativ aus. Dieser Umstand ist wohl durch das Vorhandensein anderer Metalle, wie Zink u. s. w., in der rohen Salzsäure zu erklären, da, wie Sautermeister nachgewiesen, bei Zusatz von reinem Zink sofort die erwartete Arsenwasserstoffbildung auch bei Verwendung reiner Säure eintritt. Vorstehende Versuche erweisen also von Neuem die Unbrauchbarkeit der Arsenprobe des Ferrum pulveratum und reductum nach dem Arzneibuch, geben aber auch zugleich einen Fingerzeig, wie man die Probe zu modificiren hat, um verlässliche Resultate zu erhalten. So findet sich denn auch bereits in der neuen Auflage von E. Schmidt's Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie ein diese Verhältnisse berück-

1) Südd. Apoth. Ztg. 1893, 129 durch Pharm. Centralh. 1893, 308.

sichtigender Hinweis. Schmidt lässt nämlich zur Prüfung auf Arsen 5 g Ferrum pulv. und eine Salzsäure, im Verhältniss von 1:4 verdünnt, verwenden und ein Körnchen arsenfreien Zinks zusetzen.

Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches [1]) schlägt für den Artikel *Ferrum pulveratum* folgende Fassung vor:

Feines, schweres, etwas metallisch glänzendes, graues Pulver; „dasselbe wird“ vom Magnete angezogen und durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure „bis auf einen geringen Rückstand“ unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst. Diese Lösung giebt auch bei grosser Verdünnung „durch Zusatz von“ Kaliumferricyanidlösung einen „dunkelblauen“ Niederschlag.

„Wird 1 g gepulvertes Eisen mit 30 cc Wasser und 15 cc Salzsäure in einem Fläschchen von höchstens 50 cc Hohlraum übergossen, und sodann der Mischung 2,5 g Zink“ hinzugefügt, so darf das hierbei entweichende Gas beim Ausströmen aus einem engen Glasrohre einen mit Bleiacetatlösung benetzten, dicht an die Mündung gehaltenen Papierstreifen innerhalb 5 Secunden nicht mehr als bräunlich färben. Zündet man das Gas an, so dürfen sich auf einer Porzellanschale, mit welcher man das Flämmchen niederdrückt, keine Flecke zeigen.

Wenn man einen Theil der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser überschichtet, so darf an der Berührungsfläche eine dunkle Zone nicht entstehen; oxydirt man in einem anderen Theile das Eisen durch Salpetersäure und fällt es durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit aus, so darf die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Die Lösung der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Verunreinigungen in Salpetersäure darf nach Verdünnung durch Wasser weder durch Schwefelwasserstoffwasser dunkel, noch durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit blau gefärbt werden.“

„Das gepulverte Eisen enthalte in 100 Theilen mindestens 98 Theile reines Eisen.“

„1 g gepulvertes Eisen werde in 25 cc verdünnter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung auf 100 cc verdünnt. Werden 10 cc dieser verdünnten Lösung mit Kaliumpermanganatlösung bis zur beim Umrühren nicht sofort wieder verschwindenden Röthung, nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, mit 3 g Kaliumjodid versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde im geschlossenen Gefässe stehen gelassen, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Begründung dieser abgeänderten Fassung: Der erste Abschnitt des Textes soll stets nur die Eigenschaften des betreffenden Körpers angeben, um seine Identität festzustellen. Deshalb gehört die Angabe „in 100 Theilen mindestens 98 Theile Eisen enthaltend“ nicht in diesen, sondern zu den Prüfungsvorschriften und ist deshalb in Verbindung mit dem letzten Abschnitte gebracht worden. Hinter das Wort „Salzsäure“ im ersten Abschnitte sind die Worte „bis auf einen geringen Rückstand“ eingeschaltet worden, da später im Abschnitt 3 von diesem als besonderem Prüfungsobject die Rede ist. Der Ausdruck „tiefblau“ ist durch „dunkelblau“ ersetzt worden, weil man das Adverb tief wohl beim schwarz, nicht aber bei Farben anwenden kann. Bei der Prüfung auf Schwefel und Arsen lässt das Arzneibuch eine

1) Apoth. Ztg. 1893, 337 (Aenderungen durch „ “ angedeutet).

zu grosse Menge Salzsäure in zu starker Form anwenden, in Folge dessen der Process viel zu rasch verläuft. Deshalb ist jetzt eine geringe Menge Salzsäure in grösserer Verdünnung vorgeschrieben und, um einen Ueberschuss von Luft auszuschliessen und die Verdrängung der vorhandenen rasch zu ermöglichen, ein Fläschchen von 50 cc Hohlraum für den Versuch empfohlen. Ausserdem ist ein Zusatz von Zink vorgeschrieben worden, weil ohne denselben vorhandene Arsenverbindungen durch Einwirkung von Eisenchlorür und metallischem Eisen zu Arsen reducirt werden und dieses unangegriffen zurückbleibt. Es gelingt nach Vorschrift des Arzneibuches der Nachweis des Arsens in arsenhaltigem Ferrum pulveratum nicht, auch wenn man diesem vorher noch etwas arsenige Säure zugesetzt hat. Dagegen findet sich das Arsen stets in dem bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure unlöslich bleibenden Rückstande vor (s. oben). Da auch bei Benutzung von Zink, selbst bei Gegenwart verhältnismässig grosser Mengen von Arsen (005 auf 1 g), nur Spuren von Arsenwasserstoff entstehen, die noch dazu bei der geringen Empfindlichkeit der Fleckenmethode auch noch der Wahrnehmung entgehen können, und da auch andere Formen des Arsennachweises, soweit sie auf der Bildung von Arsenwasserstoff beruhen, sich zur Prüfung des Ferrum pulveratum nicht eignen, so ist empfohlen worden, von einer Prüfung des gepulverten Eisens auf Arsen ganz abzusehen. Dieser Vorschlag hat aber die Majorität in der Commission nicht gefunden. Der letzte Absatz, welcher die Prüfung des gepulverten Eisens auf Gehalt an metallischem Eisen behandelt, hat die durch die Arbeiten Seubert's (Arch. d. Pharm. 1892, 158) erforderlichen Veränderungen erfahren. Der Ausdruck „vorübergehend bleibende Röthung" ist in „nicht sofort wieder verschwindende Röthung" verändert worden, da das wohl eine correctere Ausdrucksweise ist. Andere Aenderungen sind nur redactioneller Art.

Nach dem Entwurf der ständigen Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches[1]) soll in dem Artikel *Ferrum pulveratum* Absatz 2 folgende Fassung erhalten: „1 g gepulvertes Eisen muss sich in einer Mischung von 15 cc Wasser und 10 cc Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand leicht auflösen; das hierbei entweichende Gas darf einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen innerhalb 5 Secunden nicht mehr als bräunlich färben." — Als Absatz 4 soll folgende Bestimmung eingeschoben werden: „Ein Gemisch aus 0,2 gepulvertem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat werde in einem geräumigen Probirrohre mit 2 cc Salzsäure übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 cc des Filtrats mit 3 cc Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine braune Färbung nicht eintreten." — Der letzte Absatz soll folgende Fassung erhalten: „1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 50 cc verdünnter Schwefelsäure

1) Apoth. Ztg. 1893, 618.

gelöst und diese Lösung auf 100 g verdünnt. 10 cc der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen bleibenden Röthung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben, und die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden."

Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches [1]) schlägt für den Artikel *Ferrum reductum* folgende Fassung vor:

„Graues, glanzloses Pulver, welches vom Magnete angezogen wird und beim Erhitzen" unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

Wird 1 g reducirtes Eisen mit 30 cc Wasser und 15 cc Salzsäure in einem Fläschchen von höchstens 50 cc Hohlraum übergossen, und der Mischung dann 2,5 g Zink hinzugefügt, so darf" das hierbei entweichende Gas beim Ausströmen aus einem engen Glasrohre einen mit Bleiacetatlösung benetzten, dicht an die Mündung gehaltenen Papierstreifen innerhalb 5 Secunden nicht verändern. Zündet man das Gas an, so dürfen sich auf einer Porzellanschale, mit welcher man das Flämmchen niederdrückt, keine Flecke zeigen.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand von 1 g reducirtem Eisen darf nicht mehr als 0,01 g betragen.

„Schüttelt man 2 g des reducirten Eisens mit 10 cc Wasser, so darf das Filtrat rothes Lackmuspapier nicht verändern."

„Das reducirte Eisen enthalte in 100 Theilen mindestens 90 Theile metallisches Eisen."

„1 g werde mit 5 g fein geriebenen Quecksilberchlorids und 50 cc Wasser in einem Fläschchen von 100 cc Hohlraum eine Stunde im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt, und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 cc aufgefüllt und filtrirt. Werden 10 cc des Filtrats zunächst mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Kaliumpermanganatlösung bis zur beim Umrühren nicht sofort wieder verschwindenden Röthung, sodann nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, mit 3 g Jodkalium versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde im geschlossenen Gefässe stehen gelassen, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden".

Begründung dieser abgeänderten Fassung: Die Angabe des ersten Absatzes „in 100 Theilen mindestens 90 Theile metallisches Eisen enthaltend" gehört zu den Prüfungsvorschriften und ist deshalb in Verbindung mit dem letzten Abschnitt gebracht worden. Die Prüfung auf Arsen ist entsprechend den bei Ferrum pulveratum gemachten Bemerkungen verändert worden und wird darnach unter Zusatz von metallischem Zink ausgeführt. Die Forderung, dass Wasser, welches mit $^1/_5$ reducirtem Eisen geschüttelt worden ist, Lackmuspapier nicht verändern dürfe, ist etwas präciser gefasst worden dadurch, dass an Stelle „Lackmuspapier" „rothes Lackmuspapier" gesetzt ist, weil bei dieser Prüfung doch wohl nur an fremde Substanzen von alkalischer Reaction zu denken

1) Apoth. Ztg. 1893, 349 (Aenderungen durch „ " angedeutet).

ist, welche aus der Fällung des Eisenoxydhydrats mittels eines feuerbeständigen Alkalis herrühren könnten. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen ist entsprechend den Vorschlägen von E. Schmidt und A. Partheil, von Warnecke und von Seubert (s. Jahresberichte 1890, 1891, 1892) in etwas veränderter Form empfohlen worden. Das Arzneibuch lässt 1 g Ferrum reductum mit 50 cc Quecksilberchloridlösung (1 — 20) digeriren. 50 cc dieser Lösung enthalten ihrem spec. Gewicht von etwa 1,04 entsprechend, nahezu 2,6 g Quecksilberchlorid, welche höchstens 0,5372 g metallisches Eisen als Chlorür zu lösen vermögen, während in 1 g Ferrum reductum 0,9 g metallisches Eisen enthalten sein sollen. Deshalb ist für 1 g des reducirten Eisens die Digestion mit 5 g Quecksilberchlorid und 50 cc Wasser vorgeschrieben worden. Alle übrigen Aenderungen sind nur redactioneller Art.

Nach dem Entwurf der ständigen Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches [1]) soll der Artikel *Ferrum reductum* künftig lauten:

„Graues, glanzloses, in 100 Theilen mindestens 90 Theile metallisches Eisen enthaltendes Pulver, welches vom Magnet angezogen wird und beim Erhitzen unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

1 g reducirtes Eisen muss sich in einer Mischung von 15 cc Wasser und 10 cc Salzsäure bis auf 0,01 g leicht auflösen. Das hierbei entweichende Gas sei fast geruchlos und verändere einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen innerhalb 5 Secunden nicht.

10 cc Wasser, mit 2 g des Präparates geschüttelt, dürfen Lackmuspapier nicht verändern, und es darf das Filtrat beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Ein Gemisch aus 0,2 g reducirtem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat werde in einem geräumigen Probirrohre mit 2 cc Salzsäure übergossen und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 cc des Filtrats mit 3 cc Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine braune Färbung nicht eintreten.

1 g reducirtes Eisen werde mit 50 cc Wasser und 5 g gepulvertem Quecksilberchlorid im Wasserbade unter häufigem Umschwenken so lange erwärmt, bis dasselbe gelöst ist, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 cc aufgefüllt und filtrirt. 10 cc des Filtrats werden zunächst mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur bleibenden Röthung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäss eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Im Handel kommt zur Zeit als *Ferrum reductum* ein tiefschwarzes, sehr feines Pulver vor, das auf nassem Wege dargestelltes Eisenoxyduloxyd ist [2]).

Ferro-Magnesium sulfuricum $FeSO_4 . MgSO_4 + 6H_2O$ ist ein grünweisses, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser und sehr haltbar. Dieses neue Eisenpräparat wird von H. Woods als ein vortreffliches Mittel bei Anaemie und Chlorose gerühmt [3]).

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 618. 2) Handelsber. von Gehe & Co. 1893, Sept. 3) Ber. v. E. Merck, Jan. 1893.

Ferrosulfat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches [1]) empfiehlt für den vierten Absatz des Artikels *Ferrum sulfuricum* folgende Fassung:

„Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) sei klar und röthe blaues Lackmuspapier nur schwach.“

Begründung: Da eine Lösung von Ferrosulfat in 19 Theilen Wasser deutlich, wenn auch schwach sauer reagirt, aber nicht stark sauer reagiren soll, so schien eine veränderte Fassung des vierten Absatzes angemessen. In diesem ist auch „von grünlich blauer Farbe“ in Wegfall gekommen, da eine 5 %ige Ferrosulfatlösung diese Färbung nicht besitzt. Eine in so verdünnter Lösung noch bemerkbare gelbe Färbung würde Eisenoxydsalz verrathen.

Dieselbe Commission empfiehlt für den ersten Absatz des Artikels *Ferrum sulfuricum crudum* folgende Fassung:

„Krystalle oder krystallinische Bruchstücke von grüner Farbe. Dieselben sind meist etwas feucht, seltener an der Oberfläche weisslich bestäubt und geben mit 2 Theilen Wasser eine etwas trübe, sauer reagierende Flüssigkeit von zusammenziehendem, tintenartigem Geschmacke.“

Die vorgeschlagenen Veränderungen sind nur redactioneller Art.

Nach dem Entwurf der ständigen Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches [2]) soll *Ferrum sulfuricum siccum* künftig „Getrocknetes Ferrosulfat“ heissen. Der Artikel soll folgende Fassung erhalten: „100 Theile Ferrosulfat werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade allmälig erwärmt, bis sie 35—36 Theile an Gewicht verloren haben. Weisses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver, in den Anforderungen an die Reinheit dem Ferrosulfat entsprechend. Die Lösung von 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat in 10 cc verdünnter Schwefelsäure werde mit Kaliumpermanganat-Lösung (5 = 1000) bis zur bleibenden Röthung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben, und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäss eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 10,8 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.“

Der Referent der Pharm. Centralb. (1893, 747) hält die Bezeichnung „getrocknet“ nicht für ganz richtig, denn das 7 Moleküle Krystallwasser enthaltende krystallisirte Ferrosulfat ist doch auch (an der Luft) getrocknet; richtiger wäre die früher übliche Bezeichnung „verwittert“ gewesen.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches [3]) empfiehlt bei dem Artikel *Ferrum sesquichloratum* den Zusatz: „Vor Licht geschützt aufzubewahren.“

Kupfer.

Bei der *Bestimmung von Kupfer mittelst der Volhard'schen Rhodan-Titrirmethode* kann, wie Rob. Henriques [4]) beweist, ein

1) Apoth. Ztg. 1893, 337. 2) ebenda 618. 3) ebenda 337.
4) Chem. Ztg. 1892, 1597.

nicht unwesentlicher Fehler entstehen, je nach der Art der Ausführung. Will man eine Silberlösung mit gestellter Rhodanlösung titriren, so lässt man zu der silberhaltigen, mit Salpetersäure angesäuerten und mit Ferrisulfat versetzten Lösung die Titrationsflüssigkeit bis zur bleibenden Rothfärbung tropfen, und ebenso stellt man nach Volhard Silber- und Rhodanlösung so auf einander, dass man die letztere in die erstere eintropfen lässt. Ob sich das Verfahren auch umkehren lässt, ob man das Silber zur Rhodanlösung tropfen lassen kann, darüber ist nichts gesagt. In Gemeinschaft mit L. Strasser hat Verfasser nachgewiesen, dass eine solche Umkehrung nicht statthaft ist. 10 cc $^1/_{10}$-Silberlösung verbrauchen $^1/_{10}$-Rhodanlösung 1. 10 cc 2. 10,05 cc; 10 cc $^1/_{10}$-Rhodanlösung verbrauchen $^1/_{10}$-Silberlösung: 1. 9,5 cc, 2. 9,05 cc, 3. 5,3 cc. Die letzte Zahl wurde erhalten, als die angesäuerte und mit dem Indicator versetzte Rhodanlösung erst nach 3stündigem Stehen mit Silber titrirt wurde. Zur Titrirung von Kupfer mit Rhodan verfährt man nach Volhard bekanntlich wie folgt: Mit einer bestimmten $^1/_{10}$-Rhodanlösung, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, fällt man aus der mit schwefliger Säure versetzten Kupferlösung das Cuprorhodanid aus, verdünnt auf ein bestimmtes Volum und filtrirt durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Ein aliquoter Theil des Filtrats wird mit Salpetersäure angesäuert, mit Eisenlösung versetzt und der Ueberschuss an Rhodan mit Silber zurücktitrirt. Bei diesem Verlaufe der Analyse wird also thatsächlich der oben angedeutete Fehler gemacht. Es wird eine saure Rhodanlösung mit Silber titrirt. Die Resultate müssen dementsprechend falsche sein. Der Fehler lässt sich indess vermeiden, wenn man zu dem zu titrirenden Theile der vom Rhodankupfer abfiltrirten Lauge eine bestimmte überschüssige Menge der $^1/_{10}$-Silberlösung setzt, dann erst ansäuert und endlich mit Rhodan zurücktitrirt. — Der Grund für die Fehlerquelle liegt sehr nahe. Rhodanwasserstoffsäure wird von Salpetersäure selbst in so verdünnter kalter Lösung angegriffen, wie sie zum Titriren in Anwendung kommt. Je nachdem man mit mehr oder weniger Salpetersäure ansäuert, je nachdem man rasch oder langsamer titrirt und je nach der Concentration der Lösungen wird die Zersetzung verschieden weit verlaufen. Lässt man, wie in einem der oben erwähnten Versuche, die saure Rhodanlösung stundenlang stehen, so kann die Hälfte und mehr vom Rhodan zerstört werden. Die Flüssigkeit riecht in diesem Falle stark nach Blausäure.

Kupferoxyd. Ed. Hirschsohn [1]) fand, dass die Kupferoxyde des Handels sich sehr verschieden zu 5 %igen Lösungen von Colophonium in Pentroleumbenzin verhalten, indem einige das genannte Reagens schon nach wenigen Minuten intensiv blaugrün färben, während andere entweder keine oder eine erst nach 12 Stunden schwach grünliche Färbung hervorrufen. Hirschsohn

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 45.

prüfte deshalb 5 verschieden dargestellte Präparate auf ihr Verhalten zu jenem Reagens, nämlich: 1. durch Glühen von Cuprinitrat, 2. nach der Pharm. Russ. III durch 15 Minuten langes Kochen des Niederschlages aus Kupfersulfat und Kalilauge, 3. nach der russischen Militärpharmakopöe durch Glühen des letztgenannten Präparates, 4. nach der Pharm. Germ. II durch Glühen von Cupricarbonat, 5. nach der Pharm. Nederl. (wie nach der Germ., nur ohne zu kochen) gewonnenes Kupferoxyd — und es stellte sich dabei heraus, dass alle auf nassem Wege vermittelst Kalilauge erhaltenen Präparate die Colophonium-Petrolätherlösung sogleich färben, während alle aus dem Carbonat gewonnenen dieses Reagens entweder gar nicht oder nur sehr schwach färben, wobei es von Einfluss ist, ob das Kupferoxyd mehr oder weniger stark geglüht war. Auch die Hydrate des Kupferoxyds zeigen je nach der Darstellung ein verschiedenes Verhalten gegen Colophonium-Petroleumbenzinlösung.

Eine *Reaction der Kupfersalze* gab E. Lenoble [1]) an. Giesst man in eine Lösung eines Kupferoxydsalzes eine solche von Kaliumquecksilberjodid, so entsteht ein lebhaft roth gefärbter Niederschlag, während Jod frei wird und die Flüssigkeit sich braun färbt. Der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein schön glänzendes rothes Pulver. Die Reaction tritt noch bei Lösungen, die $^1/_{1000}$ Kupfer enthalten, ein. Der Niederschlag zeigte die Zusammensetzung $CuJ.HgJ_2$ entsprechend der Umsetzung: $CuSO_4 + HgJ_2.2KJ = CuJ.HgJ_2 + K_2SO_4 + J$. — Jedoch scheint die Zusammensetzung keine constante zu sein, sondern mit der Concentration der Lösungen zu wechseln.

Zur *schnellen Erkennung des Eisens im Kupfersulfate* überschichtet man nach G. Griggi [2]) in einem Reagensglase 5 cc der wässerigen Lösung (1 = 5) des zu untersuchenden Kupfersulfates mit 5 cc einer ätherischen Lösung von Salicylsäure (1 = 10). Ist das Kupfersalz eisenhaltig, so erscheint an der Berührungsfläche die bekannte schöne violette Färbung mehr oder weniger intensiv, je nach der Menge der Verunreinigung.

Silber.

Argentum-Natrium chloratum cryst. $AgCl.NaCl$ bildet weisse, harte Krystalle, welche durch Wasser in Chlorsilber und Natriumchlorid zerlegt werden [3]).

W. Kirchmann [4]) ist es gelungen, *Silberalaun* in regulären Octaedern darzustellen. Verf. erblickt in dem Präparat eine wichtige therapeutische Neuheit, brauchbar vorzüglich für alle nach aussen geöffneten Organe als Mund-, Nasenhöhle etc.

Die *Löslichkeit des Silberchromats* hat W. G. Young [5]) be-

1) Chem. Ztg., Rep. 1893, 17, 78. 2) ebenda 275. 3) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 4) Apoth. Ztg. 1893, 149, 162. 5) Chem. Ztg. 1893, 337.

stimmt und gefunden, dass 100000 Theile Wasser bei 15,5° C. 6 Th. und bei 100° C. 18 Th. Silberchromat lösen.

Quecksilber.

Zur *Bestimmung des Quecksilbers* in verdünnten Sublimatlösungen, wie man sie beim Ausziehen von Sublimatverbandstoffen erhält, empfiehlt Leon Vignon[1]) ein colorimetrisches Verfahren mit Schwefelwasserstoff. Von einer Sublimatlösung 1:10000 wurden in drei ganz gleiche, enge graduirte 100 cc-Eprouvetten mit eingeschliffenem Stopfen gegeben:

1) 5 cc $HgCl_2$-Lösg. + 10 cc H_2S-Lösg. + 15 cc H_2O = 30 cc
2) 10 cc „ + 10 cc „ + 10 cc „ = 30 cc
3) 20 cc „ + 10 cc „ + 0 cc „ = 30 cc

Nach dem Schütteln beobachtete man sofort verschieden tiefe braune Färbungen. Als von 1 ausgehend die Lösungen durch Zusatz von Wasser auf gleiche Farbennuance gebracht wurden, erhielt man

1) . . . . 30 cc; 2) . . . . 60 cc; 3) . . . . 120 cc.

Die Volumen stehen also im Verhältniss zum Quecksilbergehalt. Durch weitere Versuche ermittelte Verf. die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction und fand, dass in dieser Weise das Quecksilber noch in Sublimatlösungen 1:240000 quantitativ ermittelt werden kann.

Quecksilberoxyd. Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuches[2]) bringt für den Artikel *Hydrargyrum oxydatum* folgende Fassung in Vorschlag:

Gelblichrothes, krystallinisches, feinst geschlämmtes Pulver. „Dasselbe ist in Wasser“ fast ganz unlöslich, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich „und beim“ Erhitzen im Probirrohr unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig.

„Schüttelt man Quecksilberoxyd längere“ Zeit mit Oxalsäurelösung (1 = 10), „so“ gebe es kein weisses Oxalat. „Wird 1 g Quecksilberoxyd mit 2 cc Wasser geschüttelt, dann mit 2 cc Schwefelsäure versetzt und hierauf mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, so zeige sich auch nach längerem Stehen keine braune Zone in der Mischung.“

„Die mit Hülfe von verdünnter Essigsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 100) sei klar und werde durch Silbernitratlösung nicht verändert.“

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,02 g.
Grösste Tagesgabe 0,1 g.

Begründung der abgeänderten Fassung: Die Beobachtung Fischer's, dass in salpetersaurer Lösung erhebliche Mengen, bis 2 % — nach Untersuchungen des Referenten selbst bis zu 4 % — — Chlorid sich dem Nachweis entziehen können, macht die Prüfung in essigsaurer Lösung nothwendig. Da ferner verschiedene untersuchte Muster völlig chlorfrei befunden wurden, konnte die Silberprobe verschärft werden. — Die übrigen Aenderungen sind nur redactioneller Art.

---

1) Compt. rend. 1893, 584. 2) Apoth. Ztg. 1893, 424 (Aenderungen durch „ “ angedeutet).

Nach Ansicht des Referenten der Pharm. Centralh. würde die Prüfung auf Salpetersäure ungefähr so lauten müssen: Wenn man 1 g Quecksilberoxyd mit 2 cc Wasser schüttelt, dann 2 cc Schwefelsäure hinzufügt und die Mischung mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich auch nach längerem Stehen zwischen den beiden Flüssigkeiten keine braune Zone zeigen.

Dieselbe Commission empfiehlt bei dem Artikel *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum* für die beiden letzten Absätze folgende Fassung:

Gelbes Pulver, „in welchem bei 200facher Vergrösserung nichts Krystallinisches wahrnehmbar sein darf. Es ist“ in Wasser fast ganz unlöslich, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich und beim Erhitzen im Probirrohre unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig.

„Schüttelt man es mit Oxalsäurelösung (1 = 10), so“ liefere es allmälig ein weisses Oxalat. „Die mit Hilfe von Essigsäure dargestellte wässerige Lösung sei klar und werde durch Silbernitratlösung nicht verändert.“

Für die Umarbeitung dieses Artikels sind die unter „Hydrargyrum oxydatum“ angegebenen Gründe maassgebend gewesen. Die Oxalatprobe ist ausserdem durch die zuverlässige und schneller ausführbare mikroskopische Prüfung ergänzt.

Quecksilberbijodid ist bekanntlich so gut wie unlöslich in Wasser; es löst sich dagegen ein wenig in Alkohol, in Aether, in Glycerin, in Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen, Benzol, Phenol. Eine Flüssigkeit, welche das Quecksilberbijodid besonders in der Wärme sehr reichlich löst, ist nach Retgers das Methylenbijodid CH_2J_2. Lässt man die warm gesättigte Lösung langsam abkühlen, so scheidet sich, während die Flüssigkeit noch warm ist, zunächst die gelbe Modification in grossen schwefelgelben Tafeln ab, welche beim Abkühlen oder bei Berührung mit der rothen Modification in letztere übergehen. Bei niedriger Temperatur scheidet sich die rothe Modification in quadratischen Krystallen ab.

100 Th. siedendes Jodmethylen (182°) lösten 58 Th. HgJ_2,
100 „ Jodmethylen lösten bei 100° = 16,6 Th. HgJ_2,
100 „ Jodmethylen lösten bei 15° = 2,5 Th. HgJ_2.

Die *Darstellung öliger, zu intramusculären Injectionen dienenden Lösungen von Quecksilberbijodid* gliedert sich in zwei Operationen: in die Reinigung des Oeles und die Bereitung der Quecksilberbijodidlösung. 1000 cc bestes Olivenöl werden nach J. Delacóur [2]) zunächst mit 300 cc 95 grädigen Alkohols gemischt; das Gemisch lässt man dann unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden lang stehen und zieht hierauf den oben aufschwimmenden Alkohol sorgfältig ab. Die etwa noch im Oel verbleibenden Spuren Alkohol verflüchtigen sich später beim Sterilisiren des Oeles, und erscheint es überflüssig, zur Entfernung desselben das Oel mit Wasser zu schütteln. Das so behandelte Oel wird 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 110—115° in einer Schale

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, 252. 2) Journ. de Pharm. et de Chimie 1893. Tome XXVII, 603.

erwärmt. Höhere Temperatur ist zum mindesten unvortheilhaft, das Oel würde dabei seine charakteristische, schöne, grüngelbe Färbung rasch verlieren und nahezu farblos werden, eventuell bei noch weiterem Anstieg der Temperatur sich unter Entwicklung reichlicher Dämpfe verflüchtigen. — Ist dann die Temperatur auf 65° zurückgegangen, so giebt man nach und nach das Quecksilberbijodid in kleinen Mengen zu und zwar 0,4 g auf 100 cc, rührt lebhaft mit dem zur Beobachtung der Temperatur eingestellten Glasthermometer um und leitet die ganze Operation am besten über einem Bunsenbrenner. Das Quecksilberbijodid löst sich bald, die Lösung wird durch sterilisirte Baumwolle filtrirt und in vorher gut sterilisirte Gefässe eingefüllt. Vor allen Dingen muss man vermeiden, dass Quecksilbersalz hinzuzufügen, bevor die Temperatur auf 65° zurückgegangen ist. Bei höherer Temperatur färbt sich das Salz sofort gelb und löst sich nicht auf. Die so dargestellten Lösungen enthalten pro 100 cc Oel 0,4 g Quecksilberbijodid, mithin pro cc 0,004 g. Die Lösungen sind sehr beständig, insbesondere wenn man sie in gelben Gläsern aufbewahrt.

Zink.

H. Leschveur [1]) gewinnt ein für *toxikologische Untersuchungen brauchbares metallisches Zink* aus käuflichem Zink, indem er letzteres mit Salpeter oxydirt und darauf mit Zinkchlorid schmilzt. Dieses ersetzt das nach dem bekannten L'Hote'schen Verfahren benutzte Magnesiumchlorid. Zinkchlorid wirkt auf Arsen im Sinne folgender Gleichung ein:

$$3 ZnCl_2 + 2 As = 2 AsCl_3 + 3 Zn.$$

Auf diese Weise werden Arsen, Antimon, Schwefel und Phosphor herausgeschafft. Eisen, Blei und Kupfer bleiben beigemengt! Die Anwesenheit dieser Metalle ist aber für gewöhnliche Zwecke nicht nachtheilig, sondern beeinflusst im Gegentheil sehr günstig den Angriff des Metalls durch die Säure und erleichtert die Entwickelung des Wasserstoffs.

Ueber die *Gegenwart von Ammoniak in Zinkpulver;* von F. Robineau und G. Rollin [2]). Das Zinkpulver enthält stets Ammoniak und giebt diese Verunreinigung mitunter wohl Grund zu schweren Irrthümern bei der Analyse. Behandelt man das gewöhnliche Zinkpulver des Handels mit warmem Wasser, so kann man in letzterem vermittelst des Nessler'schen Reagens stets starke Spuren Ammoniak nachweisen. Aber selbst dieses gewaschene Pulver, dessen Waschwässer keine Reaction mehr geben, liefert unter Umständen beim Erhitzen mit Natriumhydrat noch ammoniakalische Dämpfe, da sich das Ammoniak im Zinkpulver theils im Zustand einer löslichen, theils im solchen einer in Wasser unlöslichen Verbindung findet. Auch in dem an der Luft oxydirten

---

1) Compt. rend. 1893, 116, 58—60; durch Chem. Ztg. Repert. 1893, No. 2, S. 15. 2) Journ. de Pharm. et de Chem. 1893, XXVII. 578.

Zincum granulatum vermochten die Verfasser Ammoniak nachzuweisen. Ein Zinkpulver, das mit 1 %ig. verdünnter Schwefelsäure wiederholte Male so lange ausgekocht ist, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Nessler's Reagens keine Ammoniakreaction mehr giebt, ist HN_3-frei. Ein so behandeltes Pulver wird ausgewaschen und in ammoniakfreier Luft getrocknet. Leider nimmt auch ein solches Präparat binnen 2 Tagen an der Luft wieder NH_3 auf. Die Verf. hegen die Meinung, dass die Oxydation des Zinkes in feuchter Luft in ähnlicher Weise vor sich geht, wie das Rosten des Eisens. Es ist nöthig, das Zinkpulver vor der Anwendung jedesmal, wie oben beschrieben, zu reinigen.

Die Artikel *Zinkpräparate des Deutschen Arzneibuches* lassen, wie F. Gerhard[1]) ausführt, bei den Prüfungsmethoden die wünschenswerthe Gleichmässigkeit vermissen; auch wäre es bei einigen Prüfungen zweckdienlich gewesen, die Menge anzugeben, die verwendet werden soll, da die Schärfe der Reaction oft wesentlich von der in Gebrauch genommenen Quantität abhängt. So lässt das Arzneibuch zur Prüfung auf fremde Salze etc. bei Zincum chlorat. 1 g in Arbeit nehmen, während bei Zinc. acet. keine bestimmte Menge vorgeschrieben ist. Die Untersuchung auf Blei geschieht bei Zinc. chlorat. unter Anwendung von 1 g, bei Zinc. sulfur. von 0,5 g, während das Molekulargewicht des letzteren das Doppelte des ersteren ist, man also das Umgekehrte hätte erwarten sollen. — Die Prüfung auf Kupfer- und Bleigehalt in ihrer jetzigen Form ist unsicher; auch ist die Vorschrift, dass behufs Prüfung der Zinksalze auf fremde Salze etc. das Zink durch Schwefelwasserstoff-Wasser ausgefällt werden soll, nicht zweckdienlich. Bei Zincum aceticum wird dieselbe in der Weise ausgeführt, dass zur 10 %ig. wässerigen Lösung Schwefelwasserstoffwasser zugefügt wird, und zwar im Ueberschuss. Nun ist aber zu bemerken, dass in einer essigsauren Zinklösung, die zugleich Blei enthält, beim allmäligen Zufügen von Schwefelwasserstoff erst das Zink als Schwefelzink gefällt wird und erst bei weiterem Zusatz von Schwefelwasserstoff das Blei. Der erst entstehende Niederschlag ist deshalb auch ganz weiss und wird erst später bei reichlicherem Zusatz grau. (In ammoniakalischer Lösung ist es umgekehrt, s. u.). Deshalb schreibt auch die Pharmakopöe einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser vor. Hierzu ist, wenn das Schwefelwasserstoffwasser nicht ganz frisch und völlig gesättigt ist, eine grosse Menge nöthig. Frisches Schwefelwasserstoffwasser enthält im Liter nur etwa 4,0 Schwefelwasserstoff; zur Ausfällung von 1 g Zinkacetat sind also etwa 35 cc Schwefelwasserstoffwasser nöthig, und wenn das Wasser nicht ganz frisch ist, noch weit mehr, vielleicht das Doppelte oder Dreifache. Die Verwendung einer so grossen Menge Flüssigkeit dürfte kaum thunlich erscheinen und macht die Reaction jedenfalls sehr ungenau. Beim Zinkchlorid soll

1) Apoth. Ztg. 1893, 410.

die Nachweisung von Blei und Kupfer in ammoniakalischer Lösung geschehen, auch hier soll Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss angewendet werden. Wie eben bereits angedeutet, verhält sich der Schwefelwasserstoff gegen ammoniakalische bleihaltige Zinklösung gerade umgekehrt, wie bei essigsaurer. Hier wird das Blei zuerst gefällt und das Zink kommt in zweiter Linie an die Reihe. Fügt man daher nur eine Spur Schwefelwasserstoff zu, so wird vom Zink fast nichts, vom Blei aber selbst die geringste Quantität sofort dunkelbraun gefällt; die Reaction gelingt selbst bei Anwesenheit von viel Zink (1,0 Zinkacetat z. B.) und bei einem Gehalte von nur $^1/_{10}$ Milligramm Blei in 10 cc Flüssigkeit in vortrefflicher sicherer Weise. Setzt man mehr Schwefelwasserstoff zu, so wird die Reaction immer undeutlicher und verwischt sich schliesslich ganz, da das viele weisse Schwefelzink die braune Farbe des Schwefelbleies verdeckt. Zinc. oxydat. und Zinc. sulfur. sollen ebenfalls in ammoniakalischer Lösung auf Blei geprüft werden, von ersterem ist eine 10 %ig. Lösung vorgeschrieben, von letzterem sollen 0,5 g in Anwendung genommen werden. Bei Zinc. oxyd. soll die Lösung mit dem Schwefelwasserstoffwasser überschichtet werden; die Reaction gelingt bei einiger Uebung, doch ist sie nicht so einfach und sicher, wie die oben angegebene Methode. Für die Prüfung von Zinc. sulfur. gilt das bei Zinc. chlorat. Angeführte. — Es empfiehlt sich gewiss vorzuschreiben, das Zink durch Einleiten von Gas oder durch Zufügung von Schwefelammonium zu fällen.

W. Koll [1]) empfiehlt, veranlasst durch die häufig vorkommende gleichzeitige Verordnung von Zinkoxyd und Borsäure, die versuchsweise *Anwendung von Zinkborat.* Dasselbe wird dargestellt durch Mischen warmer Lösungen von 5 Th. Zinksulfat in 50 Th. Wasser und andererseits von 4 Th. Borax in 100 Th. Wasser.

Um die *Zusammensetzung des Zinkborats* zu ermitteln, stellte S. Kraus [2]) das Salz durch Fällen von Zinksulfat durch aequivalente Mengen von Borax dar. Die Analyse ergab 12,6037 % Bor und 18,7491 % Zn entsprechend der Formel $ZnB_4O_7 + 7H_2O$. Die Borsäure wurde bestimmt durch Lösen des Salzes in verdünnter Schwefelsäure, Zersetzen mit Weingeist (90 %), Verdampfen des von $ZnSO_4$ freien Weingeistauszuges und Glühen. Die Bestimmung des Zinks wurde durch Fällen des gelösten Zinkborats mit Soda und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages ausgeführt.

Der in vielen älteren Pharmakopöen officinelle *Galmei* (Lapis calaminaris) scheint in England noch eine grosse Rolle zu spielen. Während die russische Pharmakopöe den Galmei (Zinkcarbonat und -Silicat) direct verwenden lässt, schreibt die britische Pharmakopöe vor, denselben zu glühen, wobei das Zinkcarbonat natürlich in Zinkoxyd übergeht. W. Lyon [3]) hat, da es fast un-

---

1) Pharm. Post 1893 No. 28. 2) ebenda 465. 3) durch Pharm. Centralb. 1893, 115.

möglich sei, ein der Pharmakopöe entsprechendes natürliches Product zu erhalten, vorgeschlagen, dasselbe künstlich darzustellen. Er lässt zu diesem Zwecke eine Lösung von Zinksulfat mit einem kleinen bestimmten (ungefähr 0,33 % betragenden) Zusatz von Eisenchlorid mittelst einer Lösung von Natriumcarbonat fällen, den Niederschlag auswaschen, trocknen und glühen.

Zincum permanganicum ist bei Urethritis empfohlen, kann auch in 1—2 ‰iger wässriger Lösung verwendet werden, ohne Reizerscheinungen hervorzurufen [1]).

Die *Einwirkung der Wärme auf das Zinkpermanganat* $ZnMn_2O_8$ macht sich nach Klobb [2]) in der Weise geltend, dass dieses Salz im Wesentlichen nach folgender Gleichung zerlegt wird: $ZnMn_2O_8 = 2MnO_2 + ZnO + O_3$. Nebenbei bildet sich jedoch auch eine geringe Menge Mangantrioxyd.

3. Organische Verbindungen.

I. Methanderivate.

a. Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n+2} und Substitute.

Zur *Bildung des Erdöles.* Die Annahme, dass das Erdöl durch Zersetzung thierischer Reste entstanden sei, ist durch Engler's Versuche (s. Jahresber. 1891, 272 und 1892, 305) bewiesen worden, welcher bei der Destillation von Fischthran unter starkem Druck neben Gas eine Flüssigkeit erhielt, die zum grössten Theil aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sie im Erdöl enthalten sind, bestand. Weitere Beweise lieferte Singer, der in den Druckdestillaten des Thrans festes Paraffin und Schmieröle nachwies, Stoffe, welche für Erdöl bezeichnend sind. Einen ferneren Beitrag zum Nachweis der Identität der Druckdestillate des Thrans mit dem Erdöl hat Dieckhoff [3]) dadurch erbracht, dass es ihm gelang, aus den ersteren nach vorhergehender Behandlung mit Natronlauge und dann mit 70 %iger Schwefelsäure durch schwaches Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure dieselben Stoffe zu erhalten, welche man bei derselben Behandlung aus dem Erdöl erhält, nämlich das Tumenolsulfon und die Tumenolsulfosäure (s. Jahresber. 1892, 306).

Zur *quantitativen Bestimmung von Fett in Vaselin* empfehlen Vizern und Nicolas [4]) 10 g der fraglichen Substanz in einer Porzellanschale mit 10 cc einer alkoholischen Kalilösung, von welcher 1 cc 0,047 K_2O entspricht, zu versetzen und zehn Minuten lang im Dampfbade unter Umrühren zu erhitzen. Darauf fügt

1) Ber. v. E. Merck 1893, Jan. 2) Chem. Ztg. 1893, 285. 3) Naturw. Rundsch. 1893, 371. 4) durch Pharm. Ztg. 1892.

man 50 cc Alkohol von 90°, welcher in 500 cc 0,01 Phenolphtaleïn und Alkali bis zur Rothfärbung enthält, hinzu und titrirt nach einmaligem Aufkochen mit Normalschwefelsäure. Die Differenz in der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter, mit 0,0047 multiplicirt, zeigt die von dem Fettzusatze absorbirte Menge Alkali an und ergibt, mit 10 multiplicirt und mit 1,63 dividirt, den Procentsatz der Fettbeimischung. Die Zahl 1,635 stammt daher, dass 10 g jener Fettkörper durchschnittlich 1,632 K_2O binden sollen, wie die Verfasser durch Versuche festgestellt haben.

Die *verschiedene Löslichkeit der Harzöle und Mineralöle in Aceton* giebt nach Wiederhold [1]) ein gutes Mittel an die Hand, beide Oelsorten zu unterscheiden und einen Zusatz von *Harzöl zu Mineralöl* zu erkennen. Harzöle lösen sich fast in jedem Verhältniss in Aceton: Mineralöle sind theils fast völlig unlöslich, z. B. die amerikanischen Cylinderöle, theils sehr schwer löslich. Das Aceton darf aldehydhaltig sein, muss aber säure- und wasserfrei sein. Die Untersuchung wird zweckmässig in einem in $^1/_{10}$ cc getheilten Mischcylinder bei 15° vorgenommen.

Neue medicinische Mineralöle, Vaselinum oxygenatum oder Vasogen, hat F. W. Klever in Cöln in den Handel gebracht. M. Dahmen [2]) spricht diesem Vasogen, welches ungiftig ist, eine grosse Bedeutung zu. Das Vasogen ist dadurch ausgezeichnet, dass es direct mit Wasser eine haltbare Emulsion giebt. Ueber die Darstellung ist Näheres noch nicht bekannt; doch wird angenommen werden können, dass bei den Klever'schen Oelen ausser den nicht oxydirten Kohlenwasserstoffen, Ammoniakseifen, ferner den an Ammoniak gebundenen, von Mercaptanen und Alkylsulfiden herrührenden Oxydationsproducten des Schwefels noch ein weiteres Agens in Betracht kommt, und dies scheint freier Sauerstoff zu sein. Da seit einiger Zeit flüssiger Sauerstoff im Handel zu haben ist, liegt die Vermuthung nahe, dass derselbe auch bei der Behandlung der Mineralöle in Anwendung gekommen ist. Wahrscheinlich spielen bei der Herstellung auch hoher Druck und bestimmte Temperaturen eine Rolle. Ohne diese Annahme kann die relativ lange Emulgirfähigkeit anscheinend nicht erklärt werden. Von Präparaten des Vasogens werden genannt: Creosotvasogen, soll zu Einreibungen gebraucht Phthisikern Linderung gebracht haben; Ichthyolvasogen, war in einem Falle von Favus von guter Wirkung; Creolinvasogen, ist mit gutem Erfolge bei Diphtheritis zum Betupfen der Pseudomembranen benutzt worden; Jodoform- und Creolinvasogen, sind bei Gonorrhöe von überraschender Wirkung gewesen; Mentholvasogen, wirkt gegen Kopfschmerzen besser als Mentholstifte allein.

Ueber den *therapeutischen Werth der oxygenirten Vaseline (Vasogene)* berichtete Bayer [3]): Die oxygenirten Klever'schen Oele

1) durch Pharm. Centralh. 1893, 507. 2) Pharm Ztg. 1893, 510.
3) Deutsch. med. Wochenschr. 1893, No. 34.

sind Kohlenwasserstoffe, welche mit Sauerstoff imprägnirt sind; die zu den therapeutischen Versuchen dienende oxygenirte Vaselin hat eine dickflüssige Consistenz, gelbbraune Farbe und ein spec. Gewicht von 0,891, reagirt schwach alkalisch (bläut Lackmus) und bildet mit Wasser eine beständige, weisse Emulsion. Geruch und Geschmack sind specifisch, aber nicht unangenehm. Das Präparat besitzt eine grosse Emulsionsfähigkeit mit Flüssigkeiten, Haut- Wund- und anderen Secreten, sie ist sehr leicht resorbirbar, auch durch die Epidermis und ist zur Aufnahme von Arzneistoffen sehr geeignet. Bayer's Versuche erstreckten sich auf Application auf die Haut und die Schleimhäute, auf innerlichen Gebrauch und Verwendung für chirurgische Zwecke. Im ersten Falle kamen zur Verwendung oxygenirte Vaselin, combinirt mit Jodoform, Chloroform, Kampher, Ichthyol, Terpentinöl und besonders Kreosot. Auf die Schleimhäute wurde oxygenirte Vaselin mit Zusatz von Jodoform, Menthol, Kreolin und Ichthyol mit Hülfe von wattearmirten Sonden oder als wässerige Emulsion gebracht; zum innerlichen Gebrauche wurde 20 % oxygenirte Kreosotvaseline per os oder per rectum angewendet, für chirurgische Zwecke endlich hat sich oxygenirte Jodoformvaselin, wie es scheint, gut bewährt.

Einer Geschäftsmittheilung der Firma W. Pearson & Co. in Hamburg, welche das Vasogen und die damit hergestellten Präparate vertreibt, entnehmen wir Folgendes:

Das Jodoform-Vasogen besteht aus 1,5 % Jodoform und 98,5 % Vasogen. Das Jodoform ist ohne Mithülfe von Alkohol oder Aether im Vasogen gelöst und dadurch in eine mit Wasser emulgirbare Form gebracht. Kreosot-Vasogen (Verhältniss 20 % und 80 % oder 5 % und 95 %). Dasselbe wird sowohl äusserlich zu Einreibungen, wie innerlich als Emulsion eingegeben und als Klystier beigebracht. Da das Kreosot sich in Emulsion befindet, wirkt es nicht ätzend auf die Magenschleimhaut. Dass die mittelst Vasogen eingeriebenen Arzneistoffe resorbirt werden, beweist der Umstand, dass im Harn der mit Kreosot-Vasogen eingeriebenen Personen die Phenole nachweisbar sind. Ichthyol-Vasogen (Verh. 10 % und 90 %). Creolin-Vasogen (Verh. 15 % und 85 % oder 5 % und 95 %). Die erstgenannte Concentration dient bei Diphtherie zum Betupfen der Pseudomembranen vermittelst eines damit reichlich getränkten Wattebausches. Für Kinder, welche die Einführung des Wattebausches durch Zusammenbeissen der Zähne verhindern, empfiehlt sich die Anwendung einer hölzernen Spritze (Insectenpulverspritze). Menthol-Vasogen (Verh. 2 % und 98 %) und Creolin-Menthol-Vasogen (Verh. 2 %, 1 % und 97 %). Diese beiden Lösungen werden namentlich für Behandlung von Nasen- und Ohren-Erkrankungen empfohlen. Pyoktanin-Vasogen (Verh. 2 % und 98 %) und Terpentin-Vasogen (Verh. 20 % und 80 %) sind von Specialisten gewünscht worden, ersteres gegen Carcinom (als Einspritzung und innerlich), letzteres gegen Tuberkulose und katarrhalische Affectionen. — Weiterhin führt die erwähnte Geschäftsmittheilung noch folgende Präparate auf: Kampher-Vasogenin, eine Lösung von Kampher in Chloroform und Vasogen; dasselbe soll, eingerieben, fast sofortige schmerzstillende Wirkung bei Ischias, Rheumatismus, Gicht etc. äussern. Menthol-Vasogenin enthält 25 % Menthol, es soll ungleich schneller als andere Mentholpräparate (Menthol-Pulver, -Stifte) wirken. Creolin-Vasogenin enthält 50 % Creolin; es soll ein absolut ungiftiges, nicht ätzendes, in destillirtem Wasser klar lösliches Antisepticum sein. Nach Versuchen von Dahmen ist es der Carbol-

säure bei Weitem überlegen. Es wird empfohlen zur Sterilisirung von Instrumenten, da es deren Schneiden nicht angreift, dieselben dagegen vor Rost schützt und die Griffe nicht schlüpfrig macht. Auch die Haut soll es, selbst bei noch so häufigem Gebrauch, nicht angreifen. Flüssige Creolin-Vaselin-Seife enthält 50 % Creolin; sie soll als vollständiger Ersatz der Sublimatlösung zur Sterilisirung der Hände, durch leichtes Verreiben auf denselben ohne Wasserzusatz und nachheriges Abspülen mit Wasser, dienen.

Zur *Geschichte des Chloroforms* lieferte F. A. Flückiger [1]) sehr interessante Mittheilungen.

Nach der Revue de chimie ind. kann man aus *Chlornatrium und Aceton mittels Elektrolyse mit Leichtigkeit Chloroform darstellen.* In einer mit Dampf geheizten emaillirten eisernen Retorte wird eine 20%ige Chlornatriumlösung bei Siedehitze durch den elektrischen Strom zerlegt, wozu Bleielektroden dienen, während gleichzeitig Aceton in einem ununterbrochenen Strahle einfliesst. Das gebildete Chloroform entweicht mit den Wasserdämpfen und unzersetztem Aceton und wird in einem Kühlapparat verdichtet. Das so (zu 90 % von der theoretischen Ausbeute) erhaltene Chloroform soll keine der dem Chloroform sonst beigemengten Chlorverbindungen als Verunreinigung enthalten [2]).

Reines Chloroform aus Salicylid — und Homosalicylidchloroform. Ueber dieses Präparat, dessen schon im Jahresber. 1892, 318 kurz Erwähnung gethan wurde, mögen folgende ausführlichere Mittheilungen hier Platz finden: Löst man nach R. Anschütz [3]). Salicylsäure in einem indifferenten Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol auf, und fügt unter Erwärmen zu dieser Lösung die gleiche Menge Phosphoroxychlorid, so scheidet sich allmählich dunkel gefärbte Metaphosphorsäure an den Gefässwänden ab und die Flüssigkeit erfüllt sich mit einer immer dichter werdenden Ausscheidung. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung nimmt man die Phosphorverbindungen mit Eis auf, behandelt das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet die blendend weisse Masse und kocht sie mit Chloroform aus. Aus dieser Chloroformlösung scheidet sich das Salicylid-Chloroform

$$\left[C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO\\ [2]\,O\end{cases}\right]_4 - 2\,CHCl_3$$

in prachtvollen, farblosen, durchsichtigen, dem tetragonalen System angehörenden Krystallen aus.

In analoger Weise bildet sich unter Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf o-Homosalicylsäure das o-Homosalicylidchloroform

$$\left[CH_3\,[3]\,C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO\\ [2]\,O\end{cases}\right]_4 - 2\,CHCl_3$$

In diesen beiden Substanzen ist das Chloroform nur lose mit den Salicyliden verbunden, es entweicht bei gelindem Erwärmen, es spielt dieselbe Rolle, wie das Krystallwasser in so vielen Salzen,

1) Apoth.-Ztg. 1893, 611. 2) durch Pharm. Centralh. 1893, 256.
3) Ber. d. d. chem. Ges. XXV, No. 18.

und muss als Krystall-Chloroform aufgefasst werden. Es liegt auf der Hand, dass man eine solche krystall-chloroformhaltige Verbindung dazu verwenden könnte, um mit ihrer Hülfe reines Chloroform darzustellen. Eine derartige Verbindung wird sich um so mehr zur Herstellung von reinem Chloroform eignen, je reicher an Chloroform sie ist, je leichter sie sich bildet und je unlöslicher sie ist. Alle diese Erfordernisse kommen dem Salicylid- und o-Homosalicylid-Chloroform in hohem Maasse zu. Die beiden Krystallchloroformverbindungen bestehen zu fast einem Drittel 33,24 % bezw. 30,8 % aus Chloroform. Im geschlossenen Gefässe halten sich beide Verbindungen beliebig lange unverändert. An der Luft verliert das Salicylid-Chloroform im Verlaufe von 24 Stunden sein Chloroform grösstentheils, während das o-Homosalicylid-Chloroform in drei Monaten nur 2 % seines Chloroforms abgegeben hatte. Die beiden Chloroformverbindungen sind in Chloroform schwer löslich, das o-Homosalicylid-Chloroform etwa dreimal so schwer als das Salicylid-Chloroform. Dazu kommt, dass die gleiche Menge von Salicylid oder o-Homosalicylid immer wieder dienen kann, neue Mengen von reinem Chloroform zu bereiten. Man hat durchaus nicht nöthig, die chloroformfreien Verbindungen in Chloroform zu lösen, um sie zur Aufnahme des Chloroforms zu veranlassen. Es genügt, dieselben einige Zeit mit überschüssigem Chloroform zu kochen, oder sie 24 Stunden mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen und die Chloroformaufnahme hat sich vollzogen. Keine der das Chloroform verunreinigenden Substanzen vermag mit Salicylid oder Homosalicylid zusammen zu krystallisiren.

Dabei kann man das Chloroform in Gestalt von Salicylid-Chloroform oder o-Homosalicylid-Chloroform beliebig lange unverändert aufbewahren, während freies Chloroform allmählich immer phosgenhaltig wird. Aus dem Salicylid-Chloroform könnte man also durch einfaches Erhitzen das Chloroform unmittelbar vor der Verwendung unter Gewährleistung völliger Reinheit darstellen.

Die *Darstellung von Salicylid-Chloroform* ist der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin patentirt worden[1]).

D. B. Dott[2]) sprach sich über die *Anwendbarkeit des Anschütz'schen Verfahrens in der Praxis* in folgender Weise aus: „Chancel hat gezeigt (Comptes rendus 27—30; Pharm. Ztg. 1893, No. 8), dass Chloroform mit Wasser bei 0° ein krystallinisches Hydrat bildet, welches leicht von der zurückbleibenden Flüssigkeit getrennt werden kann; und Hesse hat gezeigt (Neues Jahrbuch für Pharmacie 1873), dass Chloroform mit salzsaurem Cinchonin einen krystallinischen Körper bildet. Beide, Wasser und salzsaures Cinchonin, sind billiger als Salicylid, so dass es, wenn wir wünschten, das Chloroform durch Krystallisation zu reinigen, kaum

1) D. R. P. 69708. 2) Chemist and Druggist 1893 durch Pharm. Ztg. 1893, 77.

nöthig sein dürfte, die weithergeholte Salicylidmethode anzuwenden. Aber die Frage ist discutirbar, ob die Salicylidverbindung beständiger ist als die oben genannten Körper, und ob das Chloroform auf diese Weise auch unter ungünstigen Bedingungen länger unzersetzt haltbar sein wird. Das könnte der Fall sein. Die gleiche zuversichtliche Versicherung wurde bei der Ankündigung des Pictet-Chloroforms ausgesprengt und erwies sich, wie vorauszusehen, sehr bald als eine durchaus irrthümliche. Nehmen wir daher diese Feststellung mit aller Reserve auf. Vorausgesetzt aber, die Annahme der erhöhten Haltbarkeit sei zutreffend, würde es dann nicht viel ökonomischer sein, die Haltbarmachung des Chloroforms durch Zusatz von Alkohol beizubehalten, zumal dabei auch die beschwerliche Destillation zum Zwecke des unmittelbaren Verbrauchs wegfällt? Ausserdem aber haftet an der vorgeschlagenen Neuerung noch ein fundamentaler Trugschluss, indem nämlich selbst richtig dargestelltes Chloroform immer noch der Möglichkeit ausgesetzt ist, aus dem Rohchloroform herrührende Verunreinigungen schwerwiegender Natur zu enthalten. Sorgfältige Untersuchungen sind zur Ermittlung dieser Verunreinigungen angestellt worden, ohne den geringsten Erfolg gehabt zu haben. Die einzige Verunreinigung von einiger Bedeutung, welche gelegentlich in einem Chloroform gefunden wurde, ist Phosgen und von diesem Körper ist es bekannt, dass er sich am leichtesten in demjenigen Chloroform bildet, welches am reinsten ist."

Diese Dott'sche Auslassung trifft, wie die Pharm. Ztg. ausführt, nach ihrem Dafürhalten den Kern der Sache nicht. Denn durch die Ueberführung des Chloroforms in einen krystallisirbaren Körper hofft man ja eben jene aus dem Rohchloroform herrührenden Verunreinigungen ‚schwerwiegender Natur' zu entfernen, da sie voraussichtlich, gleichviel ob man sie kennt oder nicht, in der Mutterlauge zurückbleiben werden. Ob das erfolgreich in der Praxis durchzuführen ist, das muss erst der Versuch ergeben. Einstweilen müssen wir auf die Aussage Anschütz' verweisen, dass keine einzige der das Chloroform verunreinigenden Substanzen in gleicher Weise mit Salicylid und o-Homosalicylid Verbindungen einzugehen im Stande sei. Eine zweite Frage, und zwar die allerwichtigste, ist aber die, ob absolut reines Salicylid-Chloroform auch absolut haltbar ist und nicht etwa denselben Zersetzungen unterliegt wie das reine Chloroform, wenn es alkoholfrei ist.

Ueber *Chloroform und das Verhältniss seines Preises zur Reinheit;* von Ludwig Reuter[1]). Die im deutschen Handel befindlichen Chloroformmarken, so z. B. die Marke „V. F." des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim, ferner die Marke „E. H." von Ernst Heuer in Cotta, und endlich das Chloroformium medicinale Pictet u. a. stehen bezüglich ihrer chemischen Reinheit tadellos und vollkommen einwurfsfrei da; sie besitzen, nach Ent-

1) Apoth.-Ztg. 1893, 189.

fernung des Weingeistes, constante Siedepuncte, hinterlassen beim Abdunsten von 100 cc keinen Rückstand, sind absolut indifferent gegen concentrirte Schwefelsäure und geben beim Behandeln mit metallischem Natrium keinen Carbylamingeruch, wie ihn Traub bei einigen Chloroformproben, deren Reinheit den Anforderungen des Arzneibuches für das deutsche Reich entsprach, beobachtet hat. Alle diese reinen Chloroformmarken aber, welche nach dem Vorschlage von Squibb zur Conservirung mit 0,54 % (italien. Pharmak.) bis 1 % (Deutsches Arzneibuch) reinsten absoluten Alkohols versetzt sind, zersetzen sich — nach Entfernung des Alkohols unter dem Einfluss des Lichtes und der Luft, wie dies E. Biltz und C. Schacht (s. Jahresber. 1892) zur Genüge bewiesen haben. Die genannten pharmaceutischen Forscher sprechen sich dahin aus, dass die Indifferenz gegen concentrirte Schwefelsäure um so grösser ist, je reiner das Chloroform, und die Zersetzung des Chloroformes um so rascher vor sich geht, je reiner das Chloroform ist. Also auch „chemisch reines" Chloroform wird sich und muss sich zersetzen und zwar schnell bei Abwesenheit von Alkohol und Einwirkung von Licht. Durch die Conservirung mit Alkohol und Aufbewahrung in dunklen Flaschen bleibt das Chloroform lange Zeit haltbar, tadellos. Eine neue werthvolle Bereicherung hat die Chloroformlitteratur erfahren durch die interessanten Studien von Richard Anschütz über die Bildung von Salicylid- und Homosalicylid-Chloroform und die Herstellung von „chemisch reinem" Chloroform aus letzteren (s. oben). Versuche, welche Reuter anstellte, lehrten, dass auch dieses chemisch reine Chloroform in alkoholfreiem Zustande ebenso rasch wie die übrigen Chloroformsorten zersetzt wird, somit das chemisch reine Product vor den anderen Handelsmarken keine Vorzüge hat, dagegen den Nachtheil eines viel höheren Preises. Den von Anschütz gemachten Vorschlag, nach seinem Verfahren völlig reines Chloroform durch einen leicht ausführbaren Process unmittelbar und am Orte der Verwendung zu bereiten, hält Reuter in der Praxis für unausführbar.

Das zu hohem Preise an den Markt gebrachte *Pictet'sche Chloroform* gab Gehe & Co.[1]) Veranlassung, der Untersuchung der verschiedenen Handelssorten erneute Aufmerksamkeit zu widmen; doch waren die Ergebnisse lediglich eine Bestätigung der seiner Zeit von Schacht und Biltz geschehenen Veröffentlichungen. Man wird sich auch in Zukunft mit einem den Anforderungen des Arzneibuches entsprechenden Chloroform begnügen können, und im Einklang hiermit bricht sich auch unter den Chirurgen die Ueberzeugung immer mehr Bahn, dass nur in den allerseltensten Fällen die Schuld an dem ungünstigen Verlaufe der Narkose dem Chloroform beizumessen ist.

Die von Eichengrün in einem Vortrage gemachten Angaben über Chloroform Pictet, welche in Pharm. Ztg. 1893, No. 44

1) Handelsber. 1893, April.

wiedergegeben sind, berichtigt die genannte Firma dahin, dass nicht von 116 Narkosen mit Pictet'schem Chloroform 3 tödtlich verlaufen seien, sondern dass zur Zeit mehr als 25000 Narkosen mit Pictet'schem Chloroform gemacht worden seien, bei denen 3 Todesfälle eintraten, davon der eine bei schwacher Hirnverletzung, ein anderer bei Herzfehler. Demnach ständen die Berichte derer, welche Narkosen mit diesem Chloroform angestellt haben, in unvereinbarem Widerspruch mit Eichengrün's Schlussbetrachtung, dass bei der Herstellung des Chloroform Pictet eine Anhäufung statt der Ausscheidung der gefährlichen Bestandtheile stattfinde [1]).

Die neue Marke *„Chloroform. puriss. anglicum Salamon“* soll angeblich bei vollkommenster Reinheit das billigste Chloroform sein. Es hatte, wie C. Schacht [2]) mittheilt, bei 22° das spec. Gew. 1,4750, enthielt also 1 % Alkohol und hielt die Proben der Pharmakopoe aus. Alkohol- und wasserfrei gemacht hatte es bei 20° 1,4899 spec. Gew., siedete bei 62° und zersetzte sich in einem Schranke, im weissen Glase aufbewahrt, vollständig, schneller am Lichte. Das Chloroform Salamon ist demnach nicht besser als jede andere gute Handelswaare, aber da 0,5 kg 5 Mk. kostet, doppelt so theuer. — Ein *Chloroform E. H.* vom spec. Gew. 1,4990 bei 16° und etwa 0,1 % Alkoholgehalt hielt sich in einer weissen Flasche dank diesem geringen Alkoholgehalte im Tageslichte zwei volle Jahre lang, während ein alkoholfreies Präparat derselben Fabrik vom spec. Gew. 1,5009 bei 16° sich selbst in einer braunen Flasche zersetzte. — Bezüglich des aus *Salicylid-Chloroform hergestellten Chloroforms* bemerkt Schacht in Uebereinstimmung mit Reuter, dass dasselbe in alkoholfreiem Zustande sich eben so leicht zersetzt wie andere alkoholfreie Marken, dass überhaupt das chemisch reine Product keine Vorzüge vor guten Handelsmarken hat, dagegen den Nachtheil des höheren Preises. Auch sei natürlich die jedesmalige Darstellung am Receptirtische unausführbar.

Ueber die *Veränderungen des Chloroforms und anderer Halogenkohlenwasserstoffe am Licht und deren Aufbewahrung in farbigen Flaschen* berichtet Binz [3]). Nach dem deutschen Arzneibuch soll das Chloroform vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Hiernach wären also farblose Flaschen nicht zulässig und von den farbigen erscheinen nur die brauchbar, welche den nicht chemisch wirkenden Strahlen des Spektrums entsprechen, also die rothen, gelben und demgemäss auch die braunen. Verfasser füllte 3 Literflaschen, eine farblose, eine hellbraune, eine blaue je zur Hälfte mit gutem officinellen Chloroform, setzte dieselben in die Nähe eines Fensters, durch welches täglich 2 Stunden lang Sonnenlicht einströmte. Die zu erwartende Zersetzung musste zunächst nach der Formel: $CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$ und dann weiter durch Hinzutritt von Feuchtigkeit beim Oeffnen der Flasche nach der

1) Pharm. Ztg. 1893, 411. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 212.
3) Deutsch. Med. Wochenschr. 1893, 1001.

Formel: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$ verlaufen. Salzsäure musste also unter vorübergehender Bildung von Chlorkohlenoxyd das Endergebniss der Zersetzung sein. Indess, das nach 2 Monaten mit etwas Wasser ausgeschüttelte Chloroform enthielt keine Spur Salzsäure. Nachdem man es aber mit etwas Wasser versetzt und abermals am gleichen Orte dem Sonnen- und zerstreuten Tageslicht ausgesetzt hatte, enthielt die farblose Flasche eine Spur Salzsäure. Wenn also nicht das häufige Schütteln beim Gebrauch einen Unterschied bewirkt, ist es gleichgültig, worin das officinelle Chloroform aufbewahrt wird. Die Ursache der langen Haltbarkeit kann nur auf der Anwesenheit von etwas Alkohol beruhen, denn chemisch reines Chloroform mit einem spec. Gew. von 1,523 zersetzt sich alsbald. — Chemisch reines farbloses Jodmethyl CH_3J wird nach den Untersuchungen des Verfassers in einer weissen Flasche bereits am zweiten Tage violett, ebenso auch in einer veilchenfarbenen Flasche, in einer blauen wurde es dagegen erst am 9., in einer gelben und rothen Flasche war es dagegen noch am 30. Tage ungefärbt. Die Wärmestrahlen des Lichtes hatten demnach keine Wirkung, dafür aber wirkten die chemischen Strahlen fast ebenso rasch, wie das zerstreute Tageslicht allein. — Ganz ähnlich verhält sich das Bromaethyl, der jetzt so viel gebrauchte Aether bromatus, nur geschah die Zersetzung in dem hellen, violetten und blauen Glase nicht so rasch, wie beim Jodmethyl. Demnach soll man sich beim Aufbewahren der halogenirten Kohlenwasserstoffe nur der gelben, oder am besten der braunen Flaschen bedienen, was der grösseren Sicherheit halber auch für das mit Alkohol versetzte Chloroform passen dürfte. Ganz anders verhält sich das Eisenjodür des Arzneibuchs, der Sirupus ferri jodati. Durch den Hinzutritt des O der atmosph. Luft wird der anfänglich farblose Sirup bald grünlich, schwärzlich, da sich unter Eisenoxydhydratbildung freies Jod abspaltet: $2 FeJ_2 + 3 O + 3 H_2O = Fe_2(OH)_6 + 4 J$. Diesen Oxydationsvorgang vermag das Licht zu verhindern. Nimmt man zwei Flaschen mit farblosem Sirupus Ferri jodati und bringt die eine ins Dunkle, die andere bei gleicher Wärme in's helle Tageslicht, beziehungsweise in's Sonnenlicht, so färbt sich die erstere, während letztere farblos bleibt.

David Brown[1]) sagt in einer Mittheilung, in welcher er der Arbeit von Schacht und Biltz „The decomposition of Chloroform" grosse Anerkennung zollt, dass er mit der Anschauung dieser beiden Autoren sich nicht in Uebereinstimmung befinde, soweit dabei die *Zersetzungsproducte alkoholhaltigen Chloroforms* in Betracht kommen. „Nach den Anschauungen jener Autoren" — so führt Brown aus — „werden auch in alkoholhaltigem Chloroform zwar Chlor und Phosgengas durch den Zersetzungsprocess erzeugt, doch werden sie vom Alkohol aufgenommen und können deshalb nicht früher nachgewiesen werden, als bis aller Alkohol

1) Pharm. Journ. Trans. 1893, 21. Oct.; durch Pharm. Ztg. 1893, 669

aufgebraucht ist. Dies stimmt nicht mit seinen Erfahrungen überein, und die folgenden Experimente zeigen, dass Chlor und Phosgen in alkoholhaltigem Chloroform nicht allein erzeugt werden, sondern dass ihre Anwesenheit auch leicht nachgewiesen werden kann, bevor aller Alkohol verbraucht ist, und ferner, dass nur eine sehr schwache Reaction mit Silbernitrat zu derselben Zeit eintritt, wenn sich eine sehr deutliche Reaction mit Jodzinkstärkelösung erzielen lässt. Zum Versuch sind Muster reinen Chloroforms mit 0,077 % absolutem Alkohol in drittelgefüllten weissen Glasflaschen dem Lichte ausgesetzt worden. Nach neun Tagen zeigte sich noch keine Zersetzung, während alkoholfreies Chloroform unter gleichen Bedingungen in der Zersetzung schon weit vorgeschritten war. Nach vierzehn Tagen reagirten die alkoholhaltigen Muster deutlich auf Jodzinkstärkelösung und ein wenig auch auf Silbernitrat. Nach weiteren fünf Tagen zeigte Jodzinkstärkelösung ebenso wie Barytwasser eine auffallende Reaction. Nun wurden 10 cc mit der gleichen Menge Wasser gewaschen und deutliche Alkoholreaction mit der Jodoformprobe und Biltz' Kaliumdichromatprobe erhalten. Aehnliche Resultate zeigten sich, wenn ein Muster vom spec. Gew. 1,490 in Gegenwart von Sauerstoff dreizehn Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Es mag eine theilweise Umsetzung des Alkohols vor sich gehen, aber dieselbe verhindert augenscheinlich nicht die Zersetzung, welche sich in ihren ersten Stadien durch Jodzinkstärkelösung und durch Barytwasser erkennen lässt. Es muss zugegeben werden, dass freies Chlor und Phosgen in alkoholhaltigem Chloroform erzeugt werden, aber Verf. sieht den Grund nicht ein, warum dieselben sich mit dem Alhohol verbinden und ihre Anwesenheit mit Jodzinkstärkelösung und Barytwasser nicht anzeigen sollten. Welches auch immer die Wirkung der Zersetzungsproducte des Chloroforms auf Alkohol unter den gegebenen Verhältnissen sein möge, so ist es doch augenscheinlich, dass für alle praktischen Zwecke Jodzinkstärkelösung von demselben Werthe bei dem Nachweis der Zersetzung in alkoholhaltigem wie in alkoholfreiem Chloroform ist. Die conservirende Wirkung des Alkohols auf Chloroform wird nicht erklärt, indem man sagt, dass die Zersetzungsproducte sich mit ihm zu unschädlichen Körpern verbinden, sondern es ist eine besser befriedigende Aufklärung nothwendig. Dass die Zersetzung durch die Anwesenheit von Alkohol verzögert wird, erhellt aus der Vergleichung der Resultate zwischen Chloroform mit 0,077 % ig. Zusatz und solchem ohne Alkohol. Beide wurden unter gleichen Bedingungen dem Sonnenlichte ausgesetzt und in bestimmten Zwischenräumen untersucht. Nach mehreren Tagen zeigten die alkoholhaltigen Muster keine Zersetzung und enthielten Alkohol, während die anderen sich schnell zersetzten und bei der Analyse 0,348 % Phosgen anzeigten, welches zur Umsetzung von Alkohol in Chlorkohlensäureäther und Aethylchlorid eine Quantität von 0,323 % Alkohol erfordern würde. Zugleich sind 1,329 % freie Salzsäure zugegen, welche, um Alkohol in Aethylchlorid zu verwandeln, eine

Menge von 1,674 %, d. i. insgesammt 1,997 % Alkohol nöthig haben würde. Die Zersetzungsproducte des reinen Chloroforms sind daher im Stande, 26 mal so viel Alkohol zu verbrauchen, als zur Verhinderung der Zersetzung nothwendig ist."

C. Schacht[1]) hat durch die Firma W. Kathe in Halle eine neue französische Chloroformmarke *„Chloroforme anésthétique chimiquement pur von Demouthiers"* erhalten, das in Tuben von 50 g Inhalt in den Handel kommt und sich vor anderen Chloroformmarken durch seinen hohen Preis auszeichnet. (Vielleicht handelt es sich hier um das aus Aceton hergestellte Präparat. S. 286.) Die Angaben, welche die Signatur des Glases über die Eigenschaften des Chloroforms macht, stimmen aber nicht überall. Dasselbe hat bei 15° ein spec. Gewicht von 1,4956, enthält somit $^3/_8$ % Alkohol und siedet bei 61,8—61,9. Die Proben des deutschen Arzneibuches hält dasselbe aus. Mit conc. H_2SO_4 behandelt geht es natürlich in Zersetzung über.

Eine neue Prüfungsmethode für Chloroform hat Ramsay[2]) angegeben. Dieselbe bezweckt den *Nachweis von Carbonylchlorid* und besteht darin, dass das Untersuchungsobject mit vollständig klarem Barytwasser überschichtet wird, wobei sich, falls Carbonylchlorid zugegen war, an der Berührungsfläche ein weisses Häutchen (von $BaCO_3$) bilden würde. Ramsay hatte zuerst in einer grösseren Anzahl von Mustern die Gegenwart von Carbonylchlorid entdeckt. Um seine ersten Untersuchungen zu bestätigen, setzte er eine grössere Menge vollständig reinen Chloroforms in geeigneter Weise monatelang dem Licht und der Luft aus, und wies später das gebildete Carbonylchlorid neben geringen Spuren von Salzsäure nach. Er ist der Meinung, dass ersteres zum grossen Theile die Ursache vieler schädlicher Chloroformnarkosen ist.

Scholvien[3]) berichtet, dass ihm ein Chloroform vorgekommen sei, in welchem Salzsäure durchaus nicht nachzuweisen gewesen, das aber doch *Phosgen*, schon am Geruche kenntlich, enthalten habe. Der directe Nachweis desselben gelingt, wenn man dem Chloroform etwas Anilin in Benzol gelöst oder Amidophenetol zusetzt, indem dann eine Trübung von Phenyl- bezw. Phenetolharnstoff entsteht.

Die *Verbindungsfähigkeit des Chloroforms* erinnert, wie F. A. Flückiger[4]) ausführt, an die Alkoholate, doch scheint die Verbindungsfähigkeit des Chloroforms mannigfaltiger ausgeprägt zu sein. Es sei deshalb eine eingehende Untersuchung des Chloroforms in dieser Beziehung von grossem Interesse. Ein analoges Verhalten des Bromoforms ist nicht wahrscheinlich. Die angezogenen Beobachtungen sind folgende:

1. Emetin hält mit grosser Festigkeit Chloroform zurück (C. C. Keller, Schw. Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1892, p. 501). 2. Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, Coffeïn und Strychnin thun dasselbe (Norton und Nichols, Pharm. Rundschau, New-York, 1892, p. 105). 3. Fein

1) Apoth. Ztg. 1893, 615. 2) Chem. Ztg. 1892, 1230. 3) Pharm. Centralh. 1893, 610. 4) Schweiz. Wochenschr. f. Ph. 1893, No. 3.

gepulvertes Holz von Strychnos Ignatii hält mit auffälliger Hartnäckigkeit Chloroform selbst bei 100° fest (Flückiger, Arch. d. Pharm. 1889, p. 155). 4. Colchicin geht mit Chloroform eine Verbindung ein, welche nicht als einfache mechanische Einlagerung des Chloroforms gedeutet werden darf; die Aufnahme des Chloroforms geht unter Erwärmung vor sich (Zeisel, Ber. d. D. Chem. Ges. 1887, Ref. p. 710). 5. Das für sich amorphe Colchicin giebt mit Chloroform gelbliche Krystallnadeln von der Formel $C_{22}H_{25}NO_6 + 2CHCl_3$, welche an der Luft unter Verlust von Chloroform trübe werden, jedoch selbst in der Wärme noch lange ein wenig davon zurückhalten (Guareschi Introduzione alle studio degli Alcaloïdi p. 363, Torino 1892). 6. Salicylid und o-Homosalicylid gehen mit Chloroform wohlcharakterisirte Verbindungen ein (Anschütz, Ann. d. Chem. Bd. 273, Heft 1). 7. Schwefelwasserstoff vereinigt sich mit Chloroform bei niedriger Temperatur (A. Loir, Comptes rendus Bd. 34 p. 547). 8. Mit Wasser kann Chloroform unter Umständen ansehnliche Krystalle bilden von der Zusammensetzung $CHCl_3 + 18 H_2O$, welche jedoch bei 1,6° schon wieder zerfallen (Chancel und Parmentier, Comptes rendus Bd. 34 p. 27).

A. Searl [1]) theilt mit, dass auch er bereits vor mehreren Jahren beobachtet habe, dass Chininsalze mit Chloroform wohlausgebildete Krystalle bilden, in denen das Chloroform die Stelle des Krystallwassers einzunehmen scheine. Während der grössere Theil Chloroform nach und nach entweicht und zwar in gradem Verhältniss mit der Erhöhung der Temperatur, werden die letzten Spuren hartnäckig selbst bei 100° C. zurückgehalten.

Bromoform. Zur *Darstellung von Bromoform* empfiehlt G. Beringer [2]) folgendes Verfahren: Zu einem Gemisch von 120 g Kalk mit Wasser fügt man allmählich 120 g Aceton, erwärmt auf 45—50°, setzt unter Umschüttelung Brom zu bis zur Gelbfärbung und destillirt das gebildete Bromoform ab.

Jodoform. Die Angaben der Arzneibücher der verschiedensten Staaten bezüglich der *Löslichkeit des Jodoforms* weichen zum Theil sehr von einander ab; auch die Forderung des deutschen Arzneibuches, dass ein Th. Jodoform in 50 Th. kaltem und 10 Th. kochendem Weingeist von 90—91 Volumprocenten sowie in 5,2 Th. Aether löslich sei, entspricht nicht den thatsächlichen Verhältnissen. G. Vulpius [3]) stellte fest, dass bei 17 bis 18° 1 Th. Jodoform zur Lösung 67 Th. Weingeist von 90,5 Volumprocenten bei Siedetemperatur des nämlichen Weingeistes 9 Th. und von kaltem Aether 5,6 Th. bedurfte, und schlägt vor zu fordern, dass „Jodoform sich in etwa 70 Th. kaltem und ungefähr 10 Th. kochendem Weingeist, sowie in 6 Th. Aether leicht auflöse." Unterschiede in der Löslichkeit der einzelnen Jodoformsorten bestehen nur insofern, als das präcipitirte Jodoform sich am schnellsten, das gröbliche Pulver aber am langsamsten auflöste, während das in dünnen Blättchen krystallisirte hierin in der Mitte stand, und ferner noch darin, dass die Lösungen des gröblichen Pulvers unter Lichteinfluss ganz auffallend langsamer dunkler wurden, als diejenigen der beiden anderen Sorten. Dagegen waren, wie ja zu erwarten stand, die schliesslich aufgenommenen Mengen bei

1) Chemist and Drugg. 1893; durch Pharm. Ztg 1893, 77. 2) Durch Pharm. Ztg. 1893, 193. 3) Pharm. Centralb. 1893, 117.

allen Sorten genau dieselben, genau gleiche Temperaturen vorausgesetzt. Schon ganz geringe Schwankungen der letzteren äusserten jedoch einen überraschend grossen Einfluss auf die Löslichkeit und hierin mag der Grund der so beträchtlichen Unterschiede in den Angaben der Bücher liegen.

Zersetzlichkeit der Jodoformlösungen. Barnouvin [1]) theilt mit, dass nicht allein Lösungen des Jodoforms in flüssigen Lösungsmitteln der Zersetzung überaus rasch anheimfallen, sondern dass dies auch mit Jodoformsalben, gleichviel ob mit Vaselin oder mit Schweinefett bereitet, der Fall ist, wenn der Einfluss des Lichtes hinzukommt. Die Zersetzung besteht in dem Freiwerden von Jod. Namentlich aber soll Cacaoöl die Zersetzung des darin gelösten Jodoforms am Lichte überaus begünstigen, welche sich alsbald in Rothfärbung äussert. Den Grund dafür, dass in allen diesen Fällen das freie Jod trotzdem nicht sogleich, sondern erst nach Verlauf einiger Zeit durch Reagentien nachzuweisen ist, findet B. darin, dass dasselbe namentlich im Vaselin zuerst durch Kohlenwasserstoffe gebunden werde. Es ergiebt sich daher aus früheren Versuchen von Etiévant und aus denen Barnouvin's, dass flüssige Jodoformlösungen sich auch ohne Licht zersetzen, salbenförmige und feste aber im Dunkeln haltbarer sind, während sie unter dem Einfluss des Lichtes gleichfalls der Zersetzung anheimfallen.

Einige Mittheilungen über das *chemische Verhalten des Jodoforms* veröffentlichte Generalarzt Müller.[2]) Er giebt an, dass, wenn man Jodoform mit Glycerin, Gummischleim, verdünnter flüssiger Gelatine und 1 %iger Stärkelösung bis zum Sieden erhitze, eine Abspaltung von Jod eintrete, denn wenn man diese Flüssigkeiten erkalten lasse und filtrire, so lasse sich im Filtrate durch Zusatz von rauchender Salpetersäure und Chloroform in der bekannten Weise Jod nachweisen. Der Verfasser stellt sich vor, dass das ausgeschiedene Jod in den genannten Flüssigkeiten in Form irgend einer organischen Verbindung enthalten sei. Weiterhin giebt er folgende zwei Versuche an: 1. Er kochte 0,02 g Jodoform in 2 %iger Kochsalzlösung. Im Filtrat des (erkalteten?) Decoctes liess sich durch rauchende Salpetersäure und Chloroform keine Spur von Jod nachweisen. 2. Er nahm Hühnereiweiss 25 g, vermischte es mit 25 g physiologischer Kochsalzlösung (welcher Stärke?) und setzte dazu 0,03 g Jodoform. Nach dreitägiger Digestion liess sich im Filtrat Jod nachweisen. Aus diesen Versuchen also zieht der Verfasser den Schluss, dass das Jodoform in der Siedehitze von den aufgeführten Substanzen (Glycerin, Gummi, Gelatine, Stärke) unter Bildung einer organischen Jodverbindung zerlegt werde. —

Da von vornherein kein Grund für diese vermuthete Zersetzung, welche für die Theorie der Jodoformwirkung von Wichtig-

1) Rép. de Pharm. 1893, No. 2; durch Pharm. Ztg. 1893, 144.
2) Centralbl. f. Chirurg. 1893. No. 14.

keit wäre, einzusehen ist, so wurden von dem Referenten der Pharm. Ztg. [1]) einige Versuche angestellt, welche folgendes Ergebniss lieferten: 1. Wäscht man Jodoform mit kaltem Wasser so lange aus, bis jede Verunreinigung durch Jodide ausgeschlossen erscheint, kocht dann das Jodoform einige Minuten mit Wasser und filtrirt nach völligem Erkalten, so erhält man eine übersättigte Lösung, aus welcher sich sehr bald wieder Jodoformkrystalle abscheiden. Filtrirt man von diesen ab, so giebt die nunmehr klar bleibende Flüssigkeit mit rauchender Salpetersäure und Chloroform eine deutliche Jodreaction. 2. Kocht man das nämliche Jodoform mit 0,2 %iger (physiologischer) Kochsalzlösung, so treten die nämlichen Erscheinungen ein, nur ist die Lösung nicht ganz so stark übersättigt, wie diejenige sub 1. Im zweiten klaren Filtrat ist Jod nachweisbar. 3. Kocht man das nämliche Jodoform mit 2 %iger Kochsalzlösung, so lässt sich im Reagensglasversuch unter gleichen Bedingungen Jod auf die beschriebene Weise nicht nachweisen. Müller hat demnach richtig beobachtet. — Daraus ergiebt sich, dass Jodoform in Wasser und in 0,2 %iger Kochsalzlösung soweit löslich ist, dass man es mit Hülfe der angegebenen Reaction nachweisen kann, dass es dagegen in 2 %iger Kochsalzlösung schon so unlöslich ist, dass dieser Nachweis nicht mehr gelingt. Wir sind jedoch überzeugt, dass das Jodoform in den Lösungen sub 1 und 2 als solches vorhanden ist, und Müller wird, nachdem sein Versuch mit 2 %iger Kochsalzlösung nunmehr richtig interpretirt wurde, wohl auch zu der Anschauung gelangen, dass in jenen vier Medien das Jodoform als solches und nicht Spaltungsproducte desselben anwesend sind. Die Erscheinungen, wie sie Müller schildert, lassen sich ganz einfach auf verschiedene Bedingungen bei der Auflösung des Jodoforms zurückführen.

Des Weiteren berichtet Generalarzt Müller [2]) über den *chemischen Einfluss des Lichtes auf Jodoform.* Die Abspaltung des Jods aus dem in Lösung befindlichen Jodoform durch das Licht ist längst bekannt, allein dieselbe gilt nicht für alle Lösungsmittel des Jodoforms, jedenfalls nicht für Lösungen des Stoffes in Glycerin, in Wasser und wässrigen Flüssigkeiten. Stärkere Lösungen in den genannten Flüssigkeiten unter Einwirkung der Siedehitze sind erst durch die vorstehenden Mittheilungen des Referenten der Pharm. Ztg. bekannt geworden. Alle diese Lösungen, die nahezu oder gänzlich farblos sind, werden weder durch zerstreutes Tageslicht, noch durch direct darauf fallende Sonnenstrahlen irgendwie beeinflusst. Aber auch die längst bekannten Lösungen in Oel, Alkohol, Aether und Chloroform, die sämmtlich eine hellgelbliche, dem Jodoform eigenthümliche Färbung haben, verhalten sich gegen den Einfluss des Lichtes ganz verschieden. Die Lösungen in Spiritus und die in Aether ändern sich im zerstreuten Tageslicht gar nicht, erst durch directe Sonnenstrahlen

1) Pharm. Ztg. 1893, 291. 2) Pharm. Ztg. 1893. 368.

erlangen sie die dem gelösten freien Jod eigenthümliche dunklere Färbung und dann ist die Reaction mit Stärkekleister zu erzielen bei Eingiessen einiger Tropfen derselben in eine Lösung des Kleisters. Was die Lösung in Oel oder in flüssigen Fetten anlangt, so ist zwar schon nach Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes eine dunklere Färbung zu constatiren, deren Deutung durch eine schwache Reaction mit Stärke gesichert ist, allein einen hohen Grad scheint die Abspaltung des Jods nicht zu erreichen, da die dunklere Färbung, selbst durch Sonnenstrahlen, keine erhebliche wird, viel weniger erheblich, als bei den Lösungen in Spiritus oder Aether nach Einwirkung directer Sonnenstrahlen. Es scheint, dass das Licht nur auf die Oberfläche des Oeles wirkt. — Wichtig und auffallend erscheint aber das ganz verschiedene und abweichende Verhalten des in Chloroform gelösten Jodoforms. Diese Lösung färbt sich violett schon im zerstreuten Tageslicht und zwar so merkwürdig schnell, dass grosse Vorsicht nöthig ist, um nicht zu dem falschen Schluss zu kommen, das Chloroform zersetze allein das Jodoform. Eine weitere auffallende und wichtige Eigenthümlichkeit des Chloroforms besteht darin, dass es den schon erwähnten Lösungen des Jodoforms in Glycerin, in Wasser und wässerigen Flüssigkeiten (Lösungen von Gummi arabicum, Gelatine und Stärkekleister) beim Schütteln damit das Jodoform entzieht und mit demselben zu Boden sinkt. Dieser Bodensatz nun reagirt gegen Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes ganz ebenso, wie die directe Lösung des Stoffes in Chloroform. Diese Thatsache ist für den Nachweis des in Glycerin oder wässerigen Flüssigkeiten gelösten Jodoforms von entscheidender Bedeutung.

Die mitgetheilten Beobachtungen liefern auch einen vollgültigen Beweis für die Richtigkeit des Urtheils des Referenten der Pharm. Ztg. Einen weiteren Beweis fand Müller im Folgenden: Das Glycerin in der Menge von 10,0 löste beim Kochen von Jodoform 0,04 vollständig auf. In das klare Filtrat der erkalteten Mischung wurden 3 cc Aqua destillata gegossen, sofort trübte sich die Flüssigkeit erheblich. Nach eintägigem ruhigen Stehenlassen hatten sich am nächsten Tage am Boden und an den Wänden des Glases gelbliche Krystalle angesetzt, welche das Innere des Glases ganz bedeckten und fest hafteten. Dieselben zeigten nach Abgiessen der Flüssigkeit den penetranten Geruch des Jodoforms und wurden als solches nach allen Richtungen festgestellt. Die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit enthielt noch Jodoform, das mittelst Chloroform und Licht wie oben nachgewiesen wurde. Die Reaction auf Licht macht in den bezüglichen Fällen das Acidum nitricum fumans und die Aqua chlorata entbehrlich und hat zudem den grossen Vorzug, dass sie geradezu ein sicheres Erkennungsmittel des gelösten Jodoforms ist. Die bisher allein gebräuchliche Reactionsmethode beweist nur das Gebundengewesensein des erst frei gemachten Jods, lässt aber die Art und Form der Bindung zweifelhaft. Verf. glaubt feststellen

zu können, dass keine anderen Jodverbindungen die geschilderte Reaction gegen Licht geben. Nur das Jodol verhält sich ähnlich, indem es in Chloroform gelöst, sich etwa nach einer Stunde, nicht früher, im zerstreuten Tageslicht zersetzt. Indessen handelt es sich in praxi bei der Untersuchung menschlicher bezw. thierischer Secrete nach Application des Jodoforms lediglich um Unterscheidung von Jodsalzen, die man bis jetzt allein in jenen Secreten auf Grund der mit der bisherigen Methode erzielten Reaction zu finden gemeint hat. Dass überhaupt das Jodoform vom menschlichen Körper als solches resorbirt wird, ist ausser anderen Anhaltspuncten durch die prägnante Eigenthümlichkeit des Bildes der Jodoformvergiftung erwiesen. Für die Art des Vorganges soll der Versuch der Digestion des Jodoforms in Eiweisslösung bei Bluttemperatur als Illustration dienen.

Die übrigens schon früher anderweitig gemachte Beobachtung Müller's über die Jodabspaltung aus Jodoform in Chloroformlösung unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ist, wie W. Kinzel [1]) bemerkt, nicht nur für die Zersetzlichkeit des Jodoforms, sondern auch für die des Chloroforms von Interesse. Wenn Jodoform sich in Chloroformlösung leichter zersetzt, als in anderen Lösungsmitteln, so muss der Grund dieser Erscheinung in der chemischen Natur des ersteren Lösungsmittels gesucht werden. Eine Erklärung des Vorganges dürfte aber auch ohne nähere Versuche leicht zu geben sein. Wenn man bedenkt, dass reines Chloroform unter dem Einfluss des Sonnenlichtes durch den Luftsauerstoff zersetzt wird unter Bildung von Chlorkohlenoxyd, eine solche Zersetzung aber bei Anwesenheit geringer Mengen Alkohol verlangsamt wird, so ist es leicht, dem Jodoform unter Berücksichtigung seiner chemischen Eigenschaften die umgekehrte Rolle, wie dem Aethylalkohol in diesem Falle, zuzuschreiben. Jodoform wird durch den Luftsauerstoff leichter zersetzt als Chloroform oder gar der Aethylalkohol, durch das aus dem Chloroform leicht entstehende Chlorkohlenoxyd aber jedenfalls auch leichter als der Aethylalkohol, welcher vermöge seiner chemischen Eigenschaften sogar dem Entstehen von Chlorkohlenoxyd im Chloroform einen Widerstand entgegenzusetzen vermag. Bei Anwesenheit von Jodoform im Chloroform liegt die Sache umgekehrt: ein leicht Sauerstoff aufnehmender Körper begünstigt die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf das Chloroform, weil dem entstehenden Chlorkohlenoxyd Gelegenheit geboten wird, in energischer Weise weiter in Reaction zu treten:

$$CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl$$
$$2CHJ_3 + 3COCl_2 = 2CHCl_3 + 6J + 3CO.$$

Durch den Nachweis von Kohlenoxyd würde diese Auffassung freilich erst zu beweisen sein, bei welcher dem Chloroform die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zukäme.

1) Pharm. Ztg. 1893, 387 und 394.

Uebrigens ist nicht die chemische Natur des Lösungsmittels für die Zersetzungserscheinung verantwortlich zu machen, vielmehr liegt, wie Verfasser sich durch Versuche überzeugt hat, der Grund zur Jodabscheidung in der physikalischen Natur des Chloroforms. Chlorkohlenoxyd wirkt weder auf trocknes, noch auf gelöstes Jodoform unter den in Betracht kommenden Versuchsbedingungen in energischer Weise ein.

Als *Dijodoform* bezeichnen Maquenne und Taine[1]) das Tetrajodaethylen C_2J_4, also ein Präparat, dessen Entstehung man sich durch Austritt von 2 Mol. Jodwasserstoff aus 2 Mol. Jodoform denken kann ($2CHJ_3 - 2HJ = C_2J_4$). Die Bildung dieser Substanz, die als Jodoformersatz empfohlen wird, erfolgt durch Einwirkung von elementarem Jod auf Perjodacetylen (C_2J_2) oder durch Einwirkung von Kalilauge und Jod auf das von Maquenne dargestellte Baryumcarbid, welches am besten in Benzin oder Chloroform suspendirt. Die praktischste Darstellung des Präparats ist nach Bocquillon folgende: Man löst Dijodacetylen in Schwefelkohlenstoff, vermischt diese Lösung mit einer Lösung einer äquimolekularen Menge Jod in Schwefelkohlenstoff und verdampft das Gemisch unter möglichstem Abschluss der Luft. Es hinterbleibt das Dijodoform als ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der aus Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin, besser aus heissem Toluol umkrystallisirt werden kann, wobei man es in Form wohl ausgebildeter prismatischer Nadeln von gelber Farbe erhält, die bei 192° schmelzen, frisch wenig Geruch zeigen und beim Aufbewahren im Dunkeln geruchlos bleiben. Dem Lichte ausgesetzt bräunen sie sich und nehmen nach und nach einen charakteristischen Geruch an; es ist daher angezeigt, das Dijodoform vor Licht geschützt aufzubewahren. Gegen chemische Agentien zeigt das Präparat ziemliche Widerstandsfähigkeit; selbst von concentrirter kochender Salpetersäure wird es nicht angegriffen. Durch alkoholische Kalilauge wird es in der Wärme leicht unter Bildung von Jodkalium zersetzt, eine Reaction, die zur quantitativen Bestimmung des Jodgehaltes in diesem Präparate benutzt werden kann. Das neue Präparat besitzt nächst dem Jodoform unter allen bekannten Antisepticis den grössten Jodgehalt und zeichnet sich vor diesen durch seine Geruchlosigkeit aus.

b. Einsäurige Alkohole, Aether und Substitute.

Aethylalkohol. Mittheilungen über Spiritus und einige Spirituspräparate; von G. Arends.[2])

Villon[3]) empfiehlt als vorzügliches *Reinigungsmittel des Alkohols der ersten Destillation* das Natriumsuperoxyd. Je nach der Natur des zu reinigenden Alkohols versetzt man 1 hl desselben 24 Stunden vor der Rectification mit 100 bis 500 g

1) Durch Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1893, 810. 2) Pharm. Ztg. 1893, 143, 166, 182, 192. 3) Chem. Ztg. 1893, Rep. 231.

Superoxyd. Man erhält sodann bei regelmässigem Verlauf der Rectification unter vollständigerer Abscheidung der Verunreinigungen eine höhere Ausbeute an rein schmeckendem Alkohol.

Zur *Denaturirung von Spiritus* soll in Frankreich seit Kurzem ein Zusatz von Methylalkohol, Benzin und Malachitgrün benutzt werden.[1])

Alcohol absolutus, von Pictet u. Co. mittels des Kälteverfahrens hergestellt, soll genau 100 % enthalten, allerdings mit Aräometer und Pyknometer gemessen, absolut frei von Aldehyden, Fuselölen u. s. w. sein und sich mit Ammoniak nicht gelb färben. In dem Prospecte heisst es: „Mit Ammoniak färbt er sich nicht gelb, wie es sonst auch bei gutem Alkohol vorzukommen pflegt". Letztere Annahme dürfte wohl, wie G. Arends[2]) bemerkt, auf einem Irrthum beruhen, denn „guter Alkohol" färbt sich mit Ammoniak nicht gelb, und dass auch weniger hochprocentiger Alkohol beim Sättigen mit Ammoniakgas farblos bleibt, zeigt der bekannte Spiritus Dzondii. Jeder der Pharmakopöe entsprechende und sonst nur halbwegs reine Spiritus muss mit Ammoniak farblos bleiben, dieser Umstand ist aber wohl noch kein Kriterium für einen ganz besonders reinen absoluten Alkohol.

Ueber den *Nachweis und die Bestimmung des Alkohols* s. Nahrungs- u. Genussmittel.

M. Altschul und Viktor Meyer[3]) untersuchten die bei der *Chlorirung des Aethylalkohols entstehenden Chlorirungsproducte* näher. Es entsteht dabei zuerst ein Gemenge von Chloralalkoholat, Chloral und Chloralhydrat mit höher siedenden Antheilen (Trichloracetal). Das mit Hülfe von Schwefelsäure aus dem Gemisch gewonnene Chloral wird durch Destillation von dem Trichloracetat befreit und sodann durch Rectification über Kreide gereinigt. In dem dabei entstehenden Chlorcalciumschlamm bleibt ein Oel zurück, welches etwa 0,2—0,3 % des rohen Chlorals ausmacht. In diesem wurde mit Sicherheit die Anwesenheit von Chloroform, Dichloressigsäure, Aethyläther und Trichloräthylalkohol nachgewiesen; nicht mit Sicherheit, aber wahrscheinlich ist darin noch Dichloräthylalkohol enthalten.

Aethyläther. Die britische Pharmakopoe enthält zwei Sorten Aether, der eine von einem spec. Gewicht von 0,735, der andere von einem solchen nicht über 0,720. Beide sollen aus Aethylalkohol dargestellt werden. Der erste enthält beträchtliche Mengen Alkohol und etwas Wasser, der zweite ist fast ganz rein und dient als Anästheticum. Hinsichtlich des wahren spec. Gewichts des Aethers schwanken die Angaben der Autoren von 0,717 bis 0,720. Squibb giebt 0,717 an, sicherlich die niedrigste Dichtigkeit, die man durch den gewöhnlichen Process der Reinigung und Entwässerung erzielen kann. Das spec. Gewicht des Aethers ist in Folge seiner hohen Flüchtigkeit und Ausdehnungsfähigkeit

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 604. 2) Pharm. Ztg. 1893, 182. 3) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 2756.

schwer bestimmbar und muss ein ganz zuverlässiges Thermometer zu Hülfe genommen werden. Wahrscheinlich sind sogar nur solche Resultate vergleichbar, die man bei 0° erhalten hat und zwar durch Einstellung in schmelzendes Eis. Für den Zweck seiner Arbeit schien D. B. Dott [1]) die Ermittelung des Siedepunctes wichtiger, als die des spec. Gewichtes. Es scheint vorläufig genügend, wenn man weiss, dass dasselbe bei 15,5° C. nicht geringer als 0,717 ist. Allgemein wird angenommen, dass der Siedepunct des Aethers bei 34,5° C. liegt, was auch mit den Resultaten des Verfassers stimmt. Derselbe prüfte einige Muster „Aether purus" aus verschiedenen Quellen und stellte durch Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Mischbarkeit mit Schwefelkohlenstoff und durch fractionirte Destillation fest, dass der meiste im englischen Handel befindliche Aether nicht rein, sondern eine Mischung von Aethyläther mit Methyläther sei. Allerdings ist es sehr schwer, den Methyläther selber zu isoliren oder unzweifelhafte Methylätherpräparate aus demselben darzustellen. Eher vermöchte man wohl die jedenfalls auch im Aether vorhandenen Spuren von Methylalkohol festzustellen, was der Verfasser allerdings nicht unternommen hat, da er zu wenig Vertrauen zu den für dieses Verfahren vorgeschlagenen Methoden besitzt. Er glaubt übrigens, dass ein anderer Grund, als der der Sparsamkeit dafür maassgebend sei, statt reinen Aethers eine Mischung von Aethyl- mit Methyläther zu substituiren. Es ist ausserordentlich schwer, eine grössere Quantität Aether von dem niederen spec. Gewicht von 0,720 zu erhalten und erhebt sich dasselbe über 0,723, so ist der Aether für anästhetische Zwecke eben unverwendbar. Hierzu aber eignet sich besonders der methylhaltige Aether von 0,717 spec. Gew. Allgemein wird jedoch als locales Anästheticum ein Aether von 0,720 spec. Gew. benutzt, in Amerika sogar ein solcher von 0,723—0,724 spec. Schwere. Aus dem Angeführten schliesst Dott, dass in der nächsten Ausgabe der brit. Pharmakopoe angegeben werden möge, reiner Aether solle ein spec. Gewicht von nicht über 0,724 haben, während gleichzeitig ein methylhaltiger Aether eingeführt werden könne, dessen spec. Gewicht 0,718 nicht übersteige.

Raoul Pictet u. Co. reinigen den Aether durch Kälte. Sie bieten in ihrem Prospecte einen Aether vom spec. Gew. 0,719 an und schlagen zur *Prüfung auf Aldehyd* folgende Methode vor: Eine verdünnte, mit Natriumbisulfitlösung entfärbte Fuchsinlösung soll mit dem zu prüfenden Aether geschüttelt werden. Bei Anwesenheit von geringen Spuren Aldehyd tritt sogleich Rothfärbung auf, während der Pictet'sche Aether farblos bleiben soll. G. Arends [2]) möchte jedoch darauf aufmerksam machen, dass es zur Erzielung eines richtigen Resultates selbstverständlich unbedingt nothwendig ist, dass der Fuchsinlösung genau nur soviel

1) The pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1179, 617. 2) Pharm. Ztg. 1893, 182

Bisulfitlösung zugesetzt wird, als zur Entfärbung gebraucht wird. Jeder geringe Ueberschuss würde eine ihm entsprechende Menge Aldehyd übersehen lassen.

Ueber die *Bildung einer explosiven Substanz beim Verdampfen von Aether* hat Cleve [1]) berichtet. Nach dem Verdunsten von gewöhnlichem Aether fand derselbe eine zähe Substanz, welche nach längerem Austrocknen eine durchsichtige amorphe Masse bildete. Als dieselbe nach Zusatz von wenig Wasser im Mörser gerieben wurde, erfolgte eine heftige Explosion, welche vermuthlich auf einen Gehalt an Aethylperoxyd zurückzuführen sein wird.

Die allmähliche *Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in sonst reinem Aether* haben sowohl Dunstan und Dymond, als auch Richardson [2]) studirt. Erstere beiden Autoren fanden, dass dieselbe nicht als eine besondere Eigenthümlichkeit des Aethers zu betrachten, sondern dass sie lediglich auf die Rohmaterialien zurückzuführen sei, aus welchen der betreffende Aether hergestellt wurde. Ein aus Natriumaethylat und Jodaethyl dargestellter Aether zeigte selbst nach monatelangem Stehen am Tageslicht und in Berührung mit Luft nicht eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd. Ein Product aus reinem Alkohol und reiner Schwefelsäure liess unter denselben Verhältnissen ganz geringe Mengen H_2O_2 erkennen, während ein Aether aus mit Holzgeist denaturirtem Alkohol sehr deutliche Reactionen mit Jodkalium bezw. Chromsäure zeigte. — Soll aus guter Handelswaare jede Spur von Wasserstoffsuperoxyd entfernt werden, so muss dieselbe nach oben genannten Autoren vor der letzten Rectification mit Chromsäure und Schwefelsäure geschüttelt werden. Auch Jodwasserstoffsäure soll dieselben Dienste thun, doch müsste der Aether dann noch mit Thiosulfatlösung geschüttelt werden, um das etwa durch H_2O_2 ausgeschiedene Jod zu entfernen.

Crystallin. Mit diesem Namen bezeichnet man ein Collodium, bei welchem statt Alkohol und Aether Methylalkohol zur Lösung der Collodiumwolle verwendet wird. Dieses Lösungsmittel verdunstet langsamer und das zurückbleibende Collodiumhäutchen ist dauerhafter als das vom gewöhnlichen Collodium zurückbleibende. Durch Zusatz von Ricinusöl kann dasselbe ebenfalls noch elastischer gemacht werden. Philipps [3]) verwendet Auflösungen von Pyrogallol, Salicylsäure, Chrysarobin, Sublimat etc. in Crystallin bei der Behandlung verschiedener Hautkrankheiten und stellt ein dem Collodium elasticum analoges Präparat dar durch Mischen von Crystallin 40, Ol. Ricini 4, Bals. Canadense 2 Th. Ein sogenannter Crystallinfirniss, welcher zur Herstellung völligen Luftabschlusses geeignet sein dürfte, soll dargestellt werden aus Crystallin 30, Ol. Ricini 4, Zinc. oxydat. 8 Th.

1) Durch Pharm. Ztg. 1893, 182. 2) Durch Pharm. Ztg. 1893, 182.
3) Durch Pharm. Centralh. 1893, 703.

Aethylbromid. In dem Nachtrage der ständigen Commission[1]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches sind bei „*Aether bromatus*" folgende Aenderungen in Vorschlag gebracht: Das spec. Gewicht soll in „von 1,453—1,457" geändert werden. Ferner soll bei der Schwefelsäureprobe vor „geschüttelt" eingefügt werden: „in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel." Die folgende Prüfung soll dahin geändert werden: „Werden 5 cc Aethylbromid mit 5 cc Wasser einige Secunden geschüttelt, von dem Wasser sofort 2,5 cc abgehoben und mit 1 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so muss die Mischung mindestens 5 Minuten lang klar bleiben."

Aethylchlorid. Die Einwirkung niedriger Temperatur bei der *Darstellung des Aethylchlorids* nach dem Pictet'schen Kälteverfahren schliesst Verunreinigungen durch Aether, freie Salzsäure und Spuren von Alkohol auf einfache Weise aus. Ausserdem gewährt sie den Vortheil, trotz der grossen Flüchtigkeit des Chloräthyls, das schon bei 11° siedet, das Product ohne Verlust auffangen zu können. — Auch bei der Darstellung des *Aethylbromids* zeigt sich die vortheilhafte Wirkung des Verfahrens, indem ein reineres und haltbareres Product erzielt wird. Mit Silbernitrat geprüft zeigt dasselbe auch nach mehreren Minuten keine Reaction. Der Zersetzung unterliegt es, wenn gut aufbewahrt, überhaupt nicht, ebenso wenig tritt beim Aufbewahren Gelbfärbung durch ausgeschiedenes Brom auf[2]).

Die *Verwendung des Aethylchlorids als locales Anästheticum* nimmt zu. Gehe & Co.[3]) haben neuerdings die französische Packung mit sehr praktischem Schraubenverschluss eingeführt, die dem Arzte die Verstäubung jeder beliebigen Menge gestattet, kein erneutes Zuschmelzen der Spitze nöthig macht, bequem transportabel ist und sich auch nicht wesentlich theurer als die Röhrchenpackung stellt.

Das *Aethylchlorid* kommt auch unter der Bezeichnung *Kelen* in den Handel und zwar in Glasröhrchen mit 10 oder 30 g Inhalt; die Röhrchen sind entweder mit einem Metallverschluss versehen oder vor der Lampe zugeschmolzen. Letztere Röhrchen werden zum Gebrauch durch Abkneifen des fein ausgezogenen Endes geöffnet und durch Ueberziehen eines beigegebenen Gummiringes, dessen verdickte Stelle auf die Oeffnung zu liegen kommen muss, verschlossen. Zu beziehen sind die Röhrchen mit Kelen von Emil Bardorff in Leipzig[4]).

Unter dem Namen *Coryl* wird ein *Gemisch von Methylchlorid und Aethylchlorid* als neues locales Anaestheticum verstanden. Dasselbe ist bei 0° noch flüssig, während Methylchlorid bereits bei — 27° siedet; daher ist die durch das Coryl auf der Haut erzeugte Kälte nicht so beträchtlich wie bei Anwendung von

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 618. 2) Pharm. Ztg. 1893, 682. 3) Handelsbericht 1893, April. 4) Pharm. Centralh. 1893, 721.

Methylchlorid. Das Coryl soll in der zahnärztlichen Praxis und für kleine Operationen Verwendung finden können [1].

Natrium aethylicum siccum, C_2H_5ONa ist ein gelbliches bis graubraunes Pulver, von weingeistigem Geruche und ätzendem Geschmack, löslich in Alkohol und in Wasser. Das Natriumäthylat wird schon seit Jahren zur Herstellung des Liquor Natrii aethylati Richardsoni verwendet, der als Aetzmittel dient. Neuerdings fanden Gamberini u. Monari das Natriumäthylat bei gewissen Hautkrankheiten sehr wirksam [2].

Ueber den *therapeutischen Werth des Methylchlorids* berichtet Hertmanni [3], dass er bis über 70 Aufstäubungen verwendete, ohne andere üble Zufälle davon zu sehen, als eine schnell heilende Blasenbildung und danach entstehende etwas intensivere Pigmentirung, die aber ebenfalls nach einigen Wochen bis Monaten zu verschwinden pflegt. In Folge zu starker Erfrierung können die Hautstellen gangränös werden; bei einiger Uebung in der Anwendung des Chlormethyls und bei einiger Vorsicht ist aber eine zu intensive Aufstäubung leicht zu vermeiden. Ein Uebelstand bei der Chlormethylbehandlung ist die umständliche Beschaffung des Mittels und der ausserordentlich hohe Preis.

Mixtura sulfurica acida. Der Wortlaut des Arzneibuches kann dazu verleiten, den Weingeist der Schwefelsäure, statt umgekehrt, beizumischen und dadurch zu gewaltsamem Umherschleudern der Säure führen; der Angabe von Hirsch entsprechend, schlägt die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins zur Bearbeitung des Arzneibuchs [4] vor, der zweiten Zeile des Textes das Wörtchen „mit“ durch „zu“ zu ersetzen. — Von mehreren Seiten sind weitere Grenzen für das spec. Gewicht vorgeschlagen worden. Bei Anwendung von Ingredienzien von zulässig niedrigstem spec. Gewichte (Spiritus = 0,830, Acid. sulfuricum 1,836) hat die bei 18° hergestellte Mischung das spec. Gewicht 0,993 bei 15°. Anderseits ist bei den Versuchen niemals eine Mischung erzielt worden, welche — selbst nach mehrmonatlicher Aufbewahrung — ein höheres specifisches Gewicht als 0,997 besitzt.

Aethylnitrit. Zur *Darstellung von Spiritus Aetheris nitrosi* empfiehlt E. L. Patch [5] eine Methode, welche auf der Einwirkung nascirender Untersalpetersäure auf Alkohol basirt. Zur Verwendung kommen Natriumnitrit, Schwefelsäure und Alkohol nach der Formel

$$2C_2H_5OH + 2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2C_2H_5NO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Die *Haltbarmachung des Spiritus aetheris nitrosi* gelingt nach Meldrum [6] durch einen Zusatz von Glycerin (10 Volumprocent). Eine Lösung reinen Aethylnitrits in absolutem Alkohol sei allerdings gleichfalls der Zersetzlichkeit nicht unterworfen, doch habe

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1893, 16. 2) Bericht von E. Merck, Jan. 1893. 3) Therap. Monatsh. 1893, 162. 4) Apoth. Ztg. 1893, 419. 5) Amer. Drugg. 1893, No. 3. 6) durch Pharm. Ztg. 1893, 128.

dieselbe keine Aussicht, in Aufnahme zu kommen, entweder wegen ihres Preises oder wegen des hohen Alkoholgehaltes, der die Verwendung dieses Mittels in einigen Fällen erschweren würde.

Amylen. Darstellung von reinem Amylen. D. R.-P. 66866 für C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Tertiärer Amylalkohol wird auf dem Wasserbade mit einer organischen Säure, wie Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, oder mit Phosphorsäurehydrat erwärmt. Hierdurch zerfällt der Alkohol unter schwacher Reaction glatt in reines Amylen und Wasser. Das Amylen wird abdestillirt, der fractionirten Destillation unterworfen und zeigt dann einen constanten Siedepunct von 38° C. Es ist völlig frei von Amylalkohol, fremden Kohlenwasserstoffen und polymeren Condensations-Producten, also besonders zu therapeutischem Gebrauch geeignet[1]).

Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches[2]) schlägt für den Artikel *Amylenum hydratum* folgende Fassung vor:

„Eine" klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherischgewürzhaftem Geruche und brennendem Geschmacke, „welche" in 8 Theilen Wasser löslich ist, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Oelen, „klare Mischungen giebt und bei 99—103° siedet. Das spec. Gewicht ist 0,815 bis 0,820."

„2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung dürfen durch 20 cc der wässerigen Lösung (1 = 20) innerhalb 10 Minuten nicht entfärbt werden. Wird eine in gleicher Stärke bereitete Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt und 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, so darf diese Mischung nicht geschwärzt werden."

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.
Grösste Einzelgabe 4,0 g.
Grösste Tagesgabe 8,0 g.

c. Dreisäurige Alkohole der Formel $C_nH_{2n+2}O_3$.

Glycerin. Die ständige Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches[3]) hat folgende Fassung für die *Ammoniakprobe* vorgeschlagen: „Eine Mischung von 1 cc Glycerin mit 1 cc Ammoniakflüssigkeit werde bis zum beginnenden Aufwellen, jedoch nicht über 60°, erhitzt, sodann aus der Flamme entfernt und sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Innerhalb 5 Minuten darf in dieser Mischung weder eine Färbung, noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen."

Im Jahre 1891 wurden mehrere Muster Glycerin, die für pharmaceutische Zwecke bestimmt waren, arsenhaltig befunden. Das Arsenik verdankt seine Existenz den bei der Fabrikation benutzten Materialien. Ein derartiges Glycerin kann nach J. Lewkowitsch[4]), entgegen der Ansicht anderer, keineswegs durch Destillation gereinigt werden, denn löst man arsenige Säure in Glycerin, so bildet sich der Arsenigsäureäther des Glycerins

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 202. 2) Apoth. Ztg. 1893, 419 (Aenderungen durch „ " angedeutet). 3) Apoth. Ztg. 1893, 619. 4) Chem. News 1892, Vol. 67, No. 1731, 46.

$AsO_3(C_3H_5)$. Erhitzt man diesen über 250°, so zersetzt er sich in Arsenwasserstoff und andere flüchtige überdestillirende Arsenverbindungen. Reines arsenfreies Glycerin kann also nur erhalten werden, wenn die Darstellung mit völlig arsenfreien Materialien arbeitet. Die Rohstoffe für das Glycerin sind ausschliesslich Fette und Oele, welche bei ihrer Verseifung oder Hydrolyse das Glycerin als Nebenproduct ergeben. Die hauptsächlich in kleineren Seifenwerken geübte Kalkverseifung liefert in der Regel ein arsenfreies Glycerin, dasjenige Glycerin indess, das aus jenen Werken stammt, in welchen das Schwefelsäureverfahren geübt wird, enthält meistens Arsen, da dies durch das Glycerin selbst aus der Schwefelsäure ausgezogen wird. Von 10 untersuchten Proben aus verschiedenen Werken erwiesen sich durch die Silberprobe drei absolut arsenfrei, vier enthielten geringe Spuren Arsen, während der Rest stark arsenhaltig war. Es ist aber Arsenik noch lange nicht die einzige Verunreinigung. Das Glycerin enthält noch organische Verunreinigungen, Fettsäuren oder sogenannte Polyglycerole, unter welchen Sammelnamen man alle die Körper fasst, die einen höheren Siedepunct besitzen als das Glycerin. Um die Menge der letzteren zu ermitteln, wird ein bekanntes Gewicht Glycerin in einer Platinschale langsam auf 160° C. erwärmt. Das Gewicht des bleibenden Rückstandes minus dessen eignem durch die Verbrennung ermittelten Aschengewicht. Der Rückstand schwankte bei 8 als rein befundenen Mustern von 0,0243 bis 0,0751 %. Fettsäuren, Buttersäuren, andere organische Verunreinigungen können leicht durch die Prüfung mit ammoniakalischem Silbernitrat nachgewiesen werden. Die deutsche Pharmakopoe fordert, dass ein gutes Glycerin Silbernitrat innerhalb 15 Minuten nicht reducire. Diese Prüfung ist entschiedener als die mit Silbernitrat allein, welche von den Parfümeriefabriken angewendet wird, die ein Glycerin, das innerhalb 24 Stunden eine Reduction des Höllensteins bewirkt, verwerfen. Verf. hält die Prüfung der deutsch. Pharmak. für zu streng, zumal ammoniakalisches Silbernitrat zu leicht bei etwas höherer Temperatur zersetzt wird; eine Prüfung mit Silbernitrat allein dürfte auch genügen. Die Schätzung der Glycerole ist noch nicht in zufriedenstellender Weise gelöst. Für einzelne Fälle genügen zwei Methoden, die erste, die Oxydation der Glycerole zu Oxalsäure, kann aber nur dann angewendet werden, wenn keine andere organische Substanzen zugegen sind, die Oxalsäure liefern. Die zweite Methode, Erhitzen der Glycerole mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, erfordert sehr concentrirte Lösungen.

Die *Glycerinphosphorsäure* ist nach G. de Pasqualis [1]) sehr geeignet zur Hebung des Phosphorgehaltes im Organismus. Die freie Säure sowohl wie ihre Metallsalze sind in sauren, neutralen und alkalischen Flüssigkeiten löslich. Die freie Säure findet sich in vielen Nahrungsmitteln (Blut, Fleisch, Gehirn, Nerven, Eidotter),

1) Annal. di Chim. e di Farm. 1893, 137.

ausserdem kommt ihre Zusammensetzung derjenigen der complexen phosphorhaltigen Moleküle des Nucleins und Lecithins nahe, welche sich als wesentliche Bestandtheile in den wichtigsten Organen finden. Da Lecithin, das bedeutsamste der phosphorhaltigen Bestandtheile der Nahrungsmittel, von Säuren, wie von Alkalien und selbst von Wasser in Cholin und Glycerinphosphorsäure gespalten wird und auch beim Verdauungsprocess diese Zersetzung erleidet, so stellt Glycerinphosphorsäure die Form dar, unter welcher das Phosphor in den Organismus eintritt. Durch die diesbezüglichen Versuche wurde festgestellt, dass das Natriumsalz brechenerregend wirkt, dagegen wurde das Calciumsalz und die freie Säure ohne jede Beschwerde ertragen.

d. Sulfone.

Sulfonal. Ueber das *physiologische Verhalten des Sulfonals* berichtete W. J. Smith [1]. Bei der Untersuchung der Frage, welche schwefelhaltigen Producte bei der Spaltung des Sulfonals im Organismus gebildet werden können, ergeben sich von vornherein eigentlich nur zwei Möglichkeiten, nämlich die Bildung von Aethylsulfosäure oder von Sulfoessigsäure. Diese beiden Säuren selbst werden, wie Verf. durch besondere Versuche festgestellt hat, durch den Stoffwechsel nicht verändert, müssen also im Harn nachzuweisen bezw. unverändert abscheidbar sein. Die Verarbeitung grösserer Mengen von Sulfonalharn gab aber keine Spur von Krystallen des schwer löslichen sulfoessigsauren Baryums. Die Sulfoessigsäure kann also nicht das Hauptumwandlungsproduct im Organismus sein. Die Versuche des Verf. sprechen vielmehr — wenn auch nur indirect — dafür, dass bei der Spaltung des Sulfonals im Organismus Aethylsulfosäure entsteht, welche im Harn ausgeschieden wird.

e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde u. Ketone.

Acetum pyrolignosum rectificatum. Die Ph. G. III verlangt vom rectificirten Holzessig, dass 10 cc desselben 100 cc Kaliumpermanganatlösung (= 0,1 g Kaliumpermanganat) sofort entfärben. G. Buchner [2] hält diese Prüfung für sehr zweckentsprechend zur Unterscheidung wirklich rectificirten Holzessigs von Gemischen aus Essig und etwas rohem Holzessig, wie solche ja auch im Handel sind. Buchner fand jedoch in keinem Commentare angegeben, welcher Bestandtheil des rectif. Holzessigs diese bedeutende und sofortige Reduction verursacht; es ist überall nur von brenzlichen Stoffen die Rede. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, hat Buchner einige Versuche angestellt, welche ergaben, dass der, die grosse Reduction des Kaliumpermanganats

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. XVII, 1. 2) Chem. Ztg. 1893 durch Apoth. Ztg. 1893, 512.

verursachende Körper das im rectificirten Holzessig enthaltene Creosot ist. Die im rectifizirten Holzessig noch enthaltenen Substanzen, wie Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, entfärben Kaliumpermanganat augenblicklich nur wenig. Die von der Ph. angegebene Probe ist daher eine annähernde Bestimmung des Creosot- (bezw. Guajacol- und Creosol-) Gehaltes des rectificirten Holzessigs. 1 cc einer 1 %igen Kreosotlösung in Essigsäure entfärbte sofort 20 cc Kaliumpermanganatlösung (nach einigem Stehen und abermaliger Zugabe etc. werden noch grössere Mengen reduzirt). Die Ph. verlangt also einen Mindestgehalt von ca. 0,5 % Creosot im rectif. Holzessig. Ein den Anforderungen der Ph. entsprechendes Product erhält man durch Lösen von ca. 0,5 g Creosot Ph. G. III in 10 g 50 %iger Essigsäure und Verdünnen mit 90 g Wasser. Es ist also wohl neben der Essigsäure das Creosot der wichtigste Bestandtheil des rectif. Holzessigs, was nach Ansicht Buchner's bislang noch nicht betont worden ist. Dem Creosot gegenüber sind die übrigen Bestandtheile, wie Methylalkohol, Aceton und dergleichen wohl von untergeordneter Bedeutung. Da der rectif. Holzessig eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat, wäre es vielleicht zweckmässig, wenn an Stelle desselben ein Essig mit bestimmtem Creosotgehalt substituirt würde. — Dass die Pharmakopoecommission auf diesen Vorschlag G. Buchner's eingehen werde, möchten wir (Ref. der Apoth. Ztg.) so lange bezweifeln, bis der Nachweis erbracht wird, dass das Creosot thatsächlich der einzige wirksame Bestandtheil des rectif. Holzessigs ist. Soviel uns bekannt ist, gehen bei der Destillation des rohen Holzessigs ausser Methylalkohol, Aceton und Creosot noch eine ganze Reihe anderer „brenzlicher Stoffe" in das Destillat über, deren Summe zur chemischen wie physiologischen Charakteristik des Präparates unentbehrlich ist. Nach jeder Richtung zufriedenstellend erscheint dagegen der von Bellingrodt (Apoth. Ztg. 1890 Nr. 7; s. auch Jahresber. 1890, 255) gemachte Vorschlag für eine neue Fassung der Pharmakopoevorschrift.

Auch W. Brandes[1]) ist der Ansicht, dass den Anforderungen des Arzneibuches wohl kein Handelspräparat Stand halten dürfte, wenn eine vollständige Entfärbung gemeint ist. Man kann nur vollständige Verfärbung verlangen, indem die blaurothe Farbe der Permanganatlösung sofort verschwindet und unter gleichzeitiger Abscheidung von Hydraten des Mangans in eine hellgelbe übergeführt wird, welche erst nach längerem Stehen, nach vollständiger Abscheidung des Mangans, verschwindet. Setzt man jedoch zu der Permanganatlösung 10 cc verdünnte Schwefelsäure, so entsteht nach dem Zufügen von Holzessig eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit. Es kann daher unter der vom Deutschen Arzneibuche verlangten sofortigen Entfärbung nur eine sofortige Veränderung der blaurothen Farbe der Kaliumpermanganatlösung in eine sich über einem bräunlichen Niederschlage befindliche

1) Apoth. Ztg. 1893, 534.

gelbliche verstanden werden und ist es daher wünschenswerth, dass eine dahingehende präcisere Fassung dieser Probe in einer neuen Auflage des Deutschen Arzneibuches Aufnahme findet.

Die *ständige Commission* [1]) für Bearbeitung des Arzneibuches schlägt folgende Aenderungen an dem Artikel „Acetum pyrolignos. rectif. vor: Der rectificirte Holzessig soll künftig statt in 100 Theilen 4,5 Theile Essigsäure deren 5 enthalten. Die Permaganatprobe soll wie folgt geändert werden: „Wird 1 cc gereinigter Holzessig mit 9 cc Wasser und darauf mit 30 cc verdünnter Schwefelsäure gemischt, so muss dieses Gemisch 20 cc Kaliumpermanganatlösung in 5 Minuten vollständig entfärben".

Ueber die *Prüfung des Essigs* s. *Nahrungs- u. Genussmittel.*

Acidum trichloraceticum liquefactum. Für die Praxis ist eine flüssige Trichloressigsäure zum Aetzen sehr erwünscht. Vulpius [2]) empfiehlt deshalb dieselbe nach dem Verhältniss des Acidum carbolicum liquefactum herzustellen, indem man 10 Th. fester Säure mit 1 Th. Wasser übergiesst und stehen lässt, wodurch man eine Flüssigkeit von dem Beweglichkeitsgrade der concentrirten Schwefelsäure erhält.

Liquor Aluminii acetici. J. Kn. [3]) empfiehlt, die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches, um Verluste und hierdurch bedingtes fehlerhaftes specifisches Gewicht zu vermeiden, in folgender Weise abzuändern: 30 Th. Aluminiumsulfat werden in 60 Th. Wasser gelöst, 36 Th. verdünnter Essigsäure zugefügt, in diese Flüssigkeit allmählich und unter Umrühren 13 Th. Calciumcarbonat eingetragen, die man zuvor mit 20 Th. Wasser angerieben hat, und der Mörser mit 20 Th. Wasser nachgespült, darauf stellt man 24 Stunden bei Seite und bringt nach dieser Zeit die Flüssigkeit, wenn nöthig, auf ein Gesammtgewicht von 171,5 Th., — hierbei ist das Gewicht der entwichenen Kohlensäure in Abzug gekommen. — Die gewichtsanalytische Bestimmung des Aluminiumoxydgehalts lässt sich sehr vereinfachen, wenn man wie folgt verfährt: 10 g werden im tarirten Platintiegel eingedampft, geglüht und gewogen, das Gewicht des Glührückstandes muss 0,26 bis 0,31 g betragen (0,01 g für das aufgelöste $^1/_{10}$ % Calciumsulfat). Eine Flüssigkeit, die mehr oder weniger Glührückstand ergiebt, ist mit einem zu stark verunreinigten Aluminiumsulfat hergestellt und zu verwerfen. Hat man einen Platintiegel von 10 g Inhalt nicht zur Verfügung, so kann man die Flüssigkeit aus einer kleinen Flasche herauswiegen und allmälich in denselben hineinbringen.

Liquor Ferri acetici. Das D. A. B. III. schreibt vor: 2 cc werden mit 1 cc Salzsäure versetzt, mit 20 cc Wasser verdünnt und hierauf, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im verschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen u. s. w." Führt man die Prüfung so aus,

1) Apoth. Ztg. 1893, 617. 2) Südd. Apoth. Ztg. 1893, 302.
3) Pharm. Ztg. 1893, 662.

dass man nach dem Wortlaute Salzsäure, Wasser und Jodkalium gleich hintereinander zusetzt, so findet man etwas zu wenig Eisen. Es scheint, als ob ein kleiner Theil des Eisenacetates unverändert bliebe. Diesen Fehler vermeidet man nach E. Dieterich [1]) dadurch, dass man den Liquor mit der Salzsäure so lange bei 40—50° stehen lässt, bis die Mischung auch nicht den geringsten rothen Schimmer mehr zeigt, oder dadurch, dass man einmal bis zum Kochen erhitzt.

Die Bedingungen, unter welchen eine *vorschriftsmässige Eisenacetatlösung hergestellt und für längere Zeit unverändert aufbewahrt werden kann*, sind aus der Praxis wie aus den in der bezüglichen Litteratur allenthalben angeführten Notizen allgemein bekannt, trotzdem begegnet man häufig Präparaten, welche den billigen Anforderungen der Pharm. Germ. III mehr oder weniger nicht entsprechen. Hiervon machen auch die aus renommirten Fabriken stammenden, bezw. durch angesehene Drogenhäuser bezogenen Präparate keine Ausnahme, wie O. Schobert [2]) bei einschlägigen Untersuchungen gefunden hat. Es mögen wohl viele Präparate, wenn man von dem unerlaubten Kupfer- und dem höheren Chlorgehalt absieht, anfänglich der Pharmakopöe entsprechen, aber durch nachlässige Aufbewahrung, indem ihnen nicht der unbedingt nöthige Schutz vor Luft, Licht und Wärme gewährt wird, fallen dieselben einer allmählichen Zersetzung anheim. Sie werden durch Bildung basischeren Eisenacetats trübe, erzeugen Bodensätze und weisen infolgedessen ein niederes specifisches Gewicht auf. Ein stark mit Chlor verunreinigter Liq. Ferri acetici verdirbt sehr bald. Ein etwas höherer Essigsäuregehalt dagegen verhindert das Trübwerden des Liquors eine Zeit lang, selbst beim Aufkochen desselben. Ein solches Präparat giebt zugleich, wenn es sonst probehaltig ist, eine haltbare Tinctur. Jedes in Zersetzung begriffene, also trübe, desgleichen jedes mehr als erlaubt mit Chlor verunreinigte Präparat ist unbedingt zu verwerfen, eher übe man Nachsicht mit einem schwach kupferhaltigen, sobald der Kupfergehalt, welcher wahrscheinlich von kupfernen Apparaten herrührt, so gering ist, dass er nicht schon durch eine Bläuung des ammoniakalischen Filtrates, sondern erst durch Zufügen von von H_2S zu demselben, oder durch Ansäuern desselben mit Essigsäure und Zusatz von Ferrocyankalium erkannt wird. Auch sei man wegen eines etwas grösseren Essigsäuregehaltes nicht zu skrupulös. Des Weiteren beherzige man, dass die Eisenacetatlösung an einem gleichmässig kühlen Ort, in wohlverschlossenen, dunklen Flaschen aufzubewahren ist.

Die ständige Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches [3]) hat folgende Fassung für dieses Präparat beschlossen:

---

1) Helfenb. Annal. 1892, 58. 2) Pharm. Ztg. 1893, 438. 3) Apoth. Ztg. 1893, 619.

Liquor Ferri subacetici. — Basisch-Ferriacetatlösung.

Fünf Theile Eisenchloridlösung 5
werden mit
Fünfundzwanzig Theilen Wasser 25
verdünnt und alsdann unter Umrühren einer Mischung von
Fünf Theilen Ammoniakflüssigkeit 5
und
Hundert Theilen Wasser 100
zugefügt mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibe. Der Niederschlag wird mit Wasser „so lange" ausgewaschen, bis einige Tropfen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrats durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden", dann möglichst stark ausgepresst und in einer Flasche mit
Vier Theilen verdünnter Essigsäure 4
an einem kühlen Orte unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis er sich vollkommen oder mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes aufgelöst hat. Hierauf setzt man der filtrirten Lösung so viel Wasser zu, dass ihr spec. Gewicht 1,087 bis 1,091 beträgt.

Flüssigkeit von rothbrauner Farbe, schwach nach Essigsäure riechend, in 100 Theilen 4,8 bis 5 Theile Eisen enthaltend. Dieselbe giebt in der Siedehitze „allmählich" einen rothbraunen Niederschlag und, mit Wasser bis zur gelblichen Farbe verdünnt, nach Zumischung einer kleinen Menge Salzsäure, auf Zusatz von Kaliumferrocyanidlösung einen blauen Niederschlag.

1 Theil „Basisch-Ferriacetatlösung" mit 5 Theilen Wasser verdünnt, darf, nach Zusatz von etwas Salzsäure, durch Kaliumferricyanidlösung nicht gebläut werden. Das nach dem Ausfällen durch Ammoniakflüssigkeit erhaltene farblose, alkalische Filtrat werde „weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitratlösung verändert, durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten höchstens opalisirend getrübt", und hinterlasse nach dem Verdampfen und Glühen keinen Rückstand.

5 cc geben nach dem Vermischen „mit Normal-Kalilauge" ein Filtrat, welches durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert wird.

2 cc werden, mit 1 cc Salzsäure versetzt, „nach dem Verschwinden der rothbraunen Färbung" mit 20 cc Wasser verdünnt und hierauf, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, bei „gewöhnlicher" Wärme im geschlossenen Gefässe „eine Stunde" lang stehen gelassen. Diese Mischung soll „alsdann" zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 18,5 bis 19,5 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Ueber das *Verhalten von Ferriacetatlösung gegen Schwefelsäure* berichtet Th. Salzer[1]) Folgendes: Wenn man mit der etwa zehnfachen Menge Wasser verdünnte basische Ferriacetatlösung tropfenweise mit Salz- oder Salpetersäure vermischt, so bildet sich Eisenchlorid bezw. Ferrinitrat neben neutralem Ferriacetat und schliesslich freie Essigsäure; die rothbraune Farbe der Flüssigkeit geht dementsprechend durch Rothgelb und Gelbroth in Gelb über und die Flüssigkeit selbst bleibt klar. Lässt man dagegen der Ferriacetatlösung verdünnte Schwefelsäure zutropfen, so wird die Flüssigkeit nicht trübe; es entsteht ein Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, welcher frei von Acetat ist. — Verf. bemerkt noch, dass es nicht durchführbar er-

1) Pharm. Centralb. 1893, 191.

scheint, das basische Ferriacetat $\overset{III}{Fe}{<}^{(OH)}_{A_2}$ glatt in schwerlösliches $\overset{III}{Fe}{<}^{OH}_{=(SO_4)}$ umzuwandeln, weil dem die Menge der freiwerdenden Essigsäure entgegenwirkt; immerhin zeigt diese Reaction, dass es selbst unter solch erschwerenden Umständen möglich ist, in einem basischen Salze die Säure bis zu einem gewissen Grade durch eine andere zu ersetzen.

Liquor plumbi subacetici. Courtonne[1]) konnte nach dem üblichen Verfahren niemals einen Bleiessig von constanter Zusammensetzung erhalten und hat deshalb eine neue Darstellungsmethode gewählt, die in Folgendem besteht: Man löst 350 g reines, neutrales, krystallisirtes Bleiacetat in 825 g Wasser und setzt 55 g Ammoniak von 22° Bé. (ca. 21,5 % NH_3) hinzu. Die Lösung ist sofort brauchbar und stets gleichmässig an Gehalt. Das Arzneibuch würde aber wohl einen solchen Bleiessig zum medicinischen Gebrauch für nicht zulässig erklären.

Statt der 40 %igen wässerigen Lösung des Formaldehyds sind nach Ansicht von Gehe u. Co.[2]) möglicherweise die Verbindungen des Formaldehyds, die oxymethylsulfonsauren Salze, denen eine energisch reducirende Eigenschaft zukommt, noch besser geeignet.

Ueber die *Bestimmung des Formaldehyds* in Nahrungsmitteln und über dessen Anwendung als Conservirungsmittel s. Nahrungs- und Genussmittel.

Formaldehyd (Formalin). Die chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering hat in dem Formaldehyd ein Mittel der Desinfectionstechnik zugänglich gemacht, welches eine dem Sublimat ähnliche antibacterielle Kraft ohne dessen Giftigkeit besitzt, und welches sich zudem nicht allein zur feuchten, sondern auch zur trocknen bezw. gasförmigen Desinfection eignet. Ausgangspunct war für genannte Fabrik zunächst eine Notiz von Löw aus dem Jahre 1886, worin derselbe der antibacteriellen Wirkung des Formaldehyds Erwähnung thut; ferner eine Arbeit von Aronson (Jahresber. 1892, 339) und die Arbeiten von Berlioz und Trillat (ebenda). — Die Schering'sche Fabrik bringt den Formaldehyd in concentrirter 40 %iger wässeriger Lösung unter dem Namen Formalin in den Handel. J. Stahl[3]) hat dieses Präparat einer genaueren Prüfung auf antibacterielle Wirksamkeit und auf seine etwaige Verwendbarkeit zur Desinfection unterworfen und gefunden, dass das Formalin — wie kein anderes Mittel — zur Desinfection sich eignen wird. Die ausserordentlich grosse Mikroben vernichtende, dem Sublimat ähnliche Wirkung, dabei die relative Ungiftigkeit, ferner die Eigenschaft, sich nur aggressiv

1) Bull. Ass. Chim. durch Chem.-Ztg., Rep. 1893, Nr. 1, S. 7.
2) Handelsber. 1893. 3) Pharm. Ztg. 1893, 173.

gegen die Substanz der Infectionsstoffe zu verhalten, die damit in Berührung kommenden Gegenstände organischer oder anorganischer Natur aber intact zu lassen, endlich die leichte, überall mögliche Handhabung und seine Billigkeit werden dem Formalin bald den ihm gebührenden Eingang in die Desinfectionspraxis verschaffen. Man möchte das Formalin in seinen Wirkungen als ein ungiftiges Sublimat bezeichnen. Doch nicht allein die Ungiftigkeit giebt dem Formalin vor Sublimat den Vorzug, die Verwendungsmöglichkeiten des Formalins sind weit ausgedehntere infolge der Eigenschaften: leicht vergasbar und von fast gleichem specifischen Gewicht wie die atmosphärische Luft zu sein. Die Eigenschaft des gasförmigen Formalins, von festen Körpern geradezu aufgesaugt und als Paraformaldehyd condensirt zu werden, ermöglicht ein selbstthätiges, tiefes Eindringen in die verborgensten Ritzen, und unter Umständen auch eine Desinficirung nicht getroffener Stellen. Die aus den vorerwähnten Eigenschaften dieses interessanten Körpers sich ableitenden Anwendungsmöglichkeiten sind sehr vielseitig. Für die Desinfection glatter Wände hält Stahl die Bestäubung mit 1/2 %iger Formalinlösung mittelst Sprayapparats für ausreichend. Für eine Wand von 50 qm sind 0,4 Liter einer 1/2 %igen Lösung, oder 5 g 40 %iger Lösung nöthig. Für die oberflächliche Desinfection von Möbeln, Kleidungsstücken u. s. w. schlägt Stahl eine Bestäubung mit 1—2 %iger Lösung vor. Die Bestäubungen haben mit möglichster Energie zu erfolgen. — Formalin in verschiedenen Räumen zum Verdampfen gebracht, eignet sich jedenfalls weit besser als Carbolsäure, schweflige Säure, Chlor, Brom, ob mit wirklich durchschlagendem Erfolg, bleibt noch zu constatiren. Für die trockene Desinfection feinerer Gegenstände in geschlossenen Kästen, z. B. Pelzwerk u. s. w. wird sich Formalin voraussichtlich ganz vorzüglich eignen, ebenso zur Herstellung steriler, aseptischer Verbandwatte. — Interessant und in der chirurgischen Praxis verwendbar ist die Eigenschaft des Formalins, auf thierische Haut gebracht, auf letztere Leder bildend einzuwirken, sie undurchdringlich zu machen und zu härten.

Die chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) brachte u. A. noch folgende Mittheilungen über Formalin: Schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht aus dem mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Formalin Formaldehyd, wenn dasselbe nicht gut verschlossen aufbewahrt wird. Lässt man das Formalin mit oder ohne Anwendung von Wärme verdampfen und die Dämpfe auf Watte, Gaze, Binden und andere Verbandstoffe einwirken, so schlägt sich das Formalin auf diesen als Paraformaldehyd (Paraformalin) in fester Form nieder und sterilisirt sie. Beim Verdunsten spaltet sich das niedergeschlagene Paraformalin wieder in Formalin und wirkt nun auf seine Umgebung antiseptisch. Die Formalin-Verbandstoffe müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. — Das Formalin empfiehlt sich als ausgezeichnetes Desinfectionsmittel zur Anwendung in der Chi-

rurgie: zum Reinigen der Schwämme und anderer derartiger Materialien mit Lösungen von ca. 1 % Formaldehyd [1]) und nachheriges Ausdrücken; zur Herstellung von sterilen Verbandmaterialien in Form des Formaliths (s. weiter unten); zur Aufbewahrung von Schwämmen, sowie Verbandmaterialien aller Art in Gefässen, die etwas Formalin enthalten; zum Reinigen der Hände mit Formalinlösungen bis zu 1 % Gehalt an Formaldehyd. Mit Formalin gereinigte Instrumente müssen sogleich sorgfältig abgewischt und gut getrocknet werden. Verdünnte Lösungen des Formalins eignen sich vortrefflich als Zusatz zum Einweichen inficirter Wäsche und anderer waschbarer Gegenstände, sowie zum Ausspülen von Nachtgeschirren und anderer Utensilien. — Die Eigenschaften des Formalins berechtigen ferner zu der Annahme, dass sich dasselbe sehr gut zur Conservirung von anatomischen Präparaten, sowie von Leichen eignen dürfte, da das Formalin auf lebendes und todtes thierisches Gewebe gebracht Leder bildend einwirkt. Man könnte für diesen Zweck dem Formalin noch solche Chemikalien, vielleicht Glycerin, zusetzen, welche auf ersteres nicht chemisch einwirken. — Auch eine Verwendung des Formalins als äusserliches Mittel gegen Lupus oder irgend welche Neubildungen wird dadurch nahe gerückt, obwohl hierüber Versuche noch nicht angestellt worden sind. — Da Formalin mit Ammoniak eine geruchlose Verbindung eingeht, so hebt letzteres die Formalinwirkung momentan auf.

Für manche Zwecke ist es praktisch, das Formalin in trockener oder fester Form anzuwenden; hierzu dient das Formalin-Streupulver, ein 20 % Formalin beigemischt enthaltender Kieselguhr, und das Formalith. Das letztere besteht aus Kieselguhr in Pastillen gepresst, die man ungefähr das gleiche Gewicht Formalin aufsaugen liess, so dass sie 50 % davon enthalten. Für die meisten Zwecke genügt eine Lösung von 1 Esslöffel Formalin in 1 Liter Wasser — oder je nach Umständen eine noch, manchmal sogar wesentlich verdünntere Lösung. Die Firma empfiehlt aber, das Formalin nicht unverdünnt an das Publikum abzugeben, sondern immer nur als 10 %ige Lösung (10 Th. Formalin mit 90 Th. Wasser gemischt). Von dieser 10 %igen Formalinlösung hat man zur Herstellung der oben erwähnten Lösung, welche im Nachstehenden immer gemeint ist, wenn von „Formalinlösung" die Rede ist, 10 Esslöffel voll auf 1 Liter zu mischen. — Innerlich darf Formalin weder als solches, noch verdünnt genommen werden! — Lehmann empfiehlt Formalin besonders zur Desinfection von Bürsten und Kämmen und verspricht sich grossen Nutzen von dem neuen Mittel für die Verhinderung der Uebertragung von Haarkrankheiten. Die Desinfection der Bürsten und Kämme bewirkt man, indem man diese in eine Kiste legt, in der sich einige Formalith-

1) Zur Herstellung einer 1 %igen Formalin-(Formaldehyd-)lösung mischt man 10 Theile der 40 %igen Handelswaare mit 390 Theilen Wasser.

platten oder Formalin-Streupulver befinden. Nach Lehmann kann man alle einer Beschmutzung mit den Erregern von Diphtherie, Tuberkulose, Cholera, Erysipel verdächtigen Oberkleider, Pelze, Lederwaaren auf das leichteste und billigste desinficiren, ohne dass von den bisher untersuchten Gegenständen einer leidet, indem man sie in eine Formalinkiste bringt, in der Formalithplatten (eingewickelt oder nicht eingewickelt) liegen und zwischen die Kleider, Wäsche u. s. w. gelegt werden. — Liebreich betont die praktische Verwendbarkeit des Formalins in Dampfform oder als verstäubte Flüssigkeit zur Desinfection der Zimmer und der in denselben befindlichen Gegenstände, ohne diese für den Gebrauch zu vernichten. Nach erfolgter Desinfection ist der Formalingeruch durch Lüften, nöthigenfalls durch Ammoniakgas zu beseitigen. Die Dämpfe des Formalins sind für den Menschen nur giftig, wenn man sie während mehrerer Stunden und in grossen Mengen einathmet. Zum Waschen der Hände benutzt man eine stark verdünnte Formalinlösung.

Einen weiteren Nutzen zieht Valude [1]) aus dem Formaldehyd, indem er ihn zur Sterilisirung von Augenwässern benutzt. Lösungen von Eserin, Atropin etc. blieben mit Formaldehyd im Verhältniss von 1 : 2000 versetzt, länger als einen Monat keimfrei. Das Mittel reizt in dieser Verdünnung die Augen nicht.

Ueber die *Eigenschaften und Prüfung des Formaldehyds* berichtete Hans Lüttke [2]). Formalin ist eine farblose, 40 volumprocentige wässerige Lösung von Formaldehyd, welcher durch Oxydation von Methylalkohol erhalten wird und einen durchdringend stechenden, äusserst charakteristischen Geruch besitzt. Zur Identificirung des Formalins können folgende Reactionen dienen: 1. Formalin sowie verdünnte Lösungen geben mit ammoniakalischer Silberlösung Reduction. 2. Fehling's Lösung wird beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. 3. Dampft man Formalin oder eine Lösung desselben bei gelinder Temperatur ein, so bleibt ein weisser in Wasser nicht löslicher Rückstand — Paraformaldehyd —, der den charakteristischen Geruch des Formaldehyds zeigt. 4. Dampft man bei gelinder Temperatur Formalin oder dessen Lösungen mit überschüssigem Ammoniak ein, so hinterbleibt eine weisse krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, die beim Erhitzen im Reagensrohre prächtig sublimirt (Hexamethylenamin). Die Bildung dieses Körpers lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O.$$

5. Mit Anilinwasser geben Formalin oder selbst sehr verdünnte Lösungen desselben einen weissen Niederschlag oder Trübung. 6. Mit Nitrophenylhydrazin entsteht nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag vom Schmelzpunct 258°. — Zur Erkennung der Reinheit des Formalins könnten folgende Versuche vorgenommen

1) Med.-chirurg. Rundschau; durch Pharm. Centralb. 1893, 706.
2) Pharm. Ztg. 1893, 281.

werden: 1. Die Ermittelung des specifischen Gewichts; dasselbe liege zwischen 1,080—1,088 bei 18° C. 2. Die quantitative Bestimmung soll einen Gehalt von etwa 4 Volumprocenten Formaldehyd ergeben; die Bestimmung des Formaldehyds in wässerigen Lösungen beruht auf der Entstehung des Hexamethylenamins. Nach Legler geht die Bildung dieser Verbindung schon nach ca. 1stündigem Stehen von Formaldehydlösung mit Ammoniak sicher vor sich. Nimmt man überschüssiges Ammoniak und titrirt den Rest mit Schwefelsäure zurück, so erhält man die Menge des zur Bindung vorhanden gewesenen Ammoniaks, woraus sich nach Abzug von $^1/_3$ Mol. Schwefelsäure, welches zur Bindung der einsäurigen Base verbraucht war, der Formaldehyd berechnen lässt. Zweckmässig verfährt man nach Lüttke derart, dass man 1—2 cc Formalin mit 10—20 cc Normalammoniak in einer ca. 100 cc fassenden Stöpselflasche mehrere Stunden stehen lässt, dann etwas verdünnt und mit Normalschwefelsäure unter Anwendung von Methylorange oder Cochenille als Indicator zurücktitrirt. Unter Zugrundelegung der oben angegebenen Reactionen lässt sich sodann aus der verbrauchten Ammoniakmenge der ursprünglich vorhandene Form-Aldehyd berechnen. $4\,CH_2O$ entsprechen $1\,H_2SO_4$.[1]) (Die Bestimmung des Formaldehyds in Formalin durch directe Wägung des Hexamethylenamins ist nach Ansicht des Verfassers nicht zu genauen und schnellen Untersuchungen geeignet, da einerseits Hexamethylenamin bei gewöhnlicher Temperatur sich bereits zum Theil verflüchtigt, andererseits das Trocknen der Base zum constanten Gewicht sehr langwierig ist.) 3. Die Bestimmung der Gefrierpunctsdepression dient zur Entscheidung der Frage, ob lediglich Formaldehyd oder auch löslicher Paraformaldehyd zugegen sind, und wird am zweckmässigsten in der von Beckmann handlich gemachten Form der Raoult'schen Gefrierpunctsmethode erfolgen. Lüttke giebt eine genaue Anleitung zur Ausführung dieses Verfahrens. — 4. Die Reaction sei neutral, höchstens darf eine sehr schwach saure Reaction eintreten. Die quantitative Ermittelung grosser Säuremengen (Ameisensäure, herrührend von zu weit vorgeschrittener Oxydation) geschieht durch Mischen der Lösung mit kohlensaurem Kalk und Bestimmung des Kalks im Filtrate durch Wägung desselben als CaO. 5. Die Ermittelung von Methylalkohol erfolgt durch gebrochene Destillation; da Methylalkohol schon bei 66° siedet, so würde derselbe in den ersten Antheilen des Destillates aufzufinden sein. Beim Verbrennen des Formalins darf ein mineralischer Glührückstand nicht hinterbleiben.

Chloralose. Richet und Hanriot[2]) haben durch Vereinigung von Chloral und Glykose einen neuen Körper — Anhydroglyko-Chloral (Chloralose) — erhalten. Derselbe besitzt hypno-

---

1) Diese Prüfungsmethode ist von A. Trillat beanstandet; s. hierüber unter Nahrungs- u. Genussmittel. 2) Durch Therap. Monatsh. 1893, 131 und Pharm. Centralh. 1893, 120.

tische Eigenschaften und wird wie folgt dargestellt; Erhitzt man ein Gemisch gleicher Mengen wasserfreien Chlorals und trockener Glykose eine Stunde lang auf 100°, behandelt nach dem Erkalten mit wenig Wasser, dann mit siedendem Aether, dunstet den Aether ab und destillirt den Rückstand 5 bis 6 mal mit Wasser, bis alles Chloral vertrieben ist, so kann man den hinterbleibenden Körper durch successive Krystallisationen in einen in kaltem Wasser wenig (0,6 : 100), in warmem Wasser und Alkohol ziemlich löslichen α-Körper, den Hanriot und Richet Chloralose nennen, und einen selbst in heissem Wasser schwer löslichen β-Körper trennen. Letzteren nennen die Verfasser Parachloralose. Die Ausbeute an Chloralose beträgt nur 3 %; der Körper hat die Zusammensetzung $C_8H_{11}Cl_3O_6$, krystallisirt in feinen, bei 184 bis 186° schmelzenden Nadeln und verflüchtigt sich unzersetzt. Die Parachloralose krystallisirt in schönen perlmutterartigen Blättern, welche bei 229° schmelzen. Die Chloralose hat eine stärkere hypnotische Wirkung als das Chloral. Diese Wirkung kann nicht lediglich auf Chloralabspaltung beruhen, denn 0,02 g Chloralose, wie sie bei Thieren auf das Kilogramm Körpergewicht wirksam sind, könnten nur 0,01 g Chloral liefern, welche geringe Menge wirkungslos ist. — Bei einem Hunde riefen 0,5 g pr Kg Thier in den Magen eingeführt, mehrere Stunden dauernden Schlaf mit Steigerung der Reflexaction, aber keine Aenderung des Blutdruckes hervor. Hanriot und Richet selbst verfielen nach 0,9 g der Substanz schnell in einen tiefen Schlaf. Nach dem Erwachen bestanden weder Kopfschmerzen, noch Uebelkeit, noch Verdauungsstörungen. Die gleichen Ergebnisse erhielten Landouzy und Moutard-Martin bei Kranken. Bei einem Alkoholiker versagte das Mittel. Die angewendeten Dosen waren 0,2—0,6 g. Am besten wird es in Kapseln gegeben. — Parachloralose ist unwirksam.

Condensationsproducte von Chloral mit Aldehyden und Ketonen sind fast zu gleicher Zeit von Königs und Wagstaffe[1]) einerseits und von Wislicenus[2]) dargestellt worden. Man kann diese Substanzen erhalten durch einfaches Erhitzen von wasserfreiem Chloral mit den in Frage kommenden Aldehyden und Ketonen; bei Anwendung von Eisessig als wasserentziehendes Medium verläuft die Reaction bei niedrigerer Temperatur und mit besserer Ausbeute. Chloraceton $CCl_3.CH.OH.CH_2COCH_3$ bildet bei 75—76° schmelzende oktaëdrische Krystalle. Ausser diesem wurde noch die anhydrische Form $CCl_3CH:CH.COCH_3$ erhalten. Chloralacetophenon $CCl_3CH.OH.CH_2.CO.C_6H_5$ ist ein bei 76° schmelzendes krystallinisches Pulver; durch Phosphorsäureanhydrid geht es in die anhydrische Modification $CCl_3CH:CH.COC_6H_5$ über, welche bei 100° schmelzende Krystalle darstellt. Butylchloralacetophenon $CH_3CHCl.CCl_2.CH.OH.CH_2.COC_6H_5$ bildet bei 108 bis 110° schmelzende Krystalle; die anhydrische Modification $CH_3CHCl.CCl_2.CH:CH.COC_6H_5$ schmilzt

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 554. 2) ebenda 908.

bei 45—47°. — Wie Tappeiner festgestellt hat, kommen dem Chloralacetophenon, obgleich es interessante toxische Wirkungen gezeigt hat, schlafbringende Eigenschaften nicht zu, so dass das Chloral in dieser Verbindung also ein umgekehrtes Verhalten zeigt, als in der „Chloralose“ genannten Verbindung mit Glykose. (Ueber die Wirkung der anderen beiden Präparate als Schlafmittel scheinen Erfahrungen bisher nicht vorzuliegen.)

Darstellung von Verbindungen aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen. D. R.-P. 66877 für Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden. Durch Einwirkung von 1 Mol. Chloral auf 1 Mol. Acetoxim, Camphoroxim, Nitroso-β-Naphtol, Acetaldoxim und Benzaldoxim, am zweckmässigsten unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie Petroläther, werden folgende Additionsproducte erhalten: Chloralacetoxim (Schmelzpunct 72°), Chloral-Camphoroxim (98°), Chloral-Nitroso-β-Naphtol (100°), Chloralacetaldoxim (74°), Chloral-Benzaldoxim (62°). Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht löslich und lassen sich aus Kohlenwasserstoffen, besonders gut aus Petroläther, umkrystallisiren. Wasser löst sie weniger leicht und bewirkt besonders in der Wärme Zersetzung, wobei das Chloral in sein Hydrat übergeht. Die Chloraloxime sollen als Arzneimittel (wahrscheinlich Schlafmittel) Verwendung finden.[1])

Sapo medicatus. Die *Prüfungsmethode der Ph. G. III.* hat nach E. Dieterich[2]) zwei Unannehmlichkeiten: 1. Das Lösen von 1 g Seife in 5 cc Weingeist bei gelinder Wärme ist kaum möglich, oder doch eine sehr starke Geduldsprobe. 2. Die Lösung reagirt um so alkalischer, je heisser sie ist. Ob die Seife als dem D. A. B. III. entsprechend zu bezeichnen ist, hängt also unter Umständen ganz von der Temperatur der Lösung ab, mit welcher die Probe vorgenommen wird. — Es empfiehlt sich folgende Abänderung: „Löst man 1 g Sapo medicatus in 10 cc Weingeist, so darf die auf 50° abgekühlte Lösung nach Zusatz von 0,5 cc $^1/_{10}$ Normalsalzsäure durch 1 Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht geröthet werden.“

Schmierseifen. H. Salzmann[3]) hat eine Anzahl Schmierseifen auf ihren Werth geprüft und den Unwerth der meisten dieser Producte erwiesen, ferner aber gezeigt, dass die Vorschriften des deutschen Arzneibuches zur Prüfung der gewöhnlichen Schmierseife nicht ausreichend sind und wichtige Fälschungsmittel nicht nachzuweisen gestatten. Als gebräuchlichste Füllungsmittel für Schmierseifen führt Salzmann an: Kartoffelmehl, Stärke, Leim, Pflanzenschleim, Potasche, Soda, Kali- und Natronlauge, Wasserglas, Alaun, Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kreide, Sand, Kieselguhr, Thon. Daneben werden noch „mehr oder weniger sinnreich“ zusammengesetzte Mischungen fabrikmässig dargestellt und den Seifenfabrikanten zur Verwendung warm empfohlen,

1) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins 1892, 754. 2) Helfenberger Annalen 1892, 82. 3) Apoth. Ztg. 1893, 148, 154, 161.

z. B. „Füllungslauge“, die man sich nach Eichbaum aus einer Lösung von Cocos- und Eschweger Seife in Wasser bereitet, der man entweder Chlorkalium und calcinirte Soda oder auch 15-grädige Chlorkaliumlösung und 38 grädiges Natronwasserglas zugesetzt hat, sowie das „Saponitin“ (Chlorkalium und Alaun haltende Lösung) und das „Savonit“ (Chlorkalium, Aetznatron, kohlensaures Alkali und Kartoffelmehl oder Stärke haltende dicke Flüssigkeit). — Was die Anforderungen des Arzneibuches an die Beschaffenheit einer Schmierseife betrifft, so können in einer Seife, die diesen Anforderungen entspricht, von den genannten Füllungsmitteln nicht enthalten sein: Stärke oder Mehl, unlösliche mineralische Mittel, Leim, Pflanzenschleim, Wasserglas, Alaun und Kaliumsulfat. Die Schmierseife kann dagegen enthalten und zwar in Mengen, wie sie zur hochgradigen Füllung ausreichend sind, Kali- und Natronlauge, Potasche, Soda und insbesondere Chlorkalium. Wenn man die Seifenlösung mit einem gleichen Raumtheil Weingeist mischt, so entsteht ein Alkohol von etwa 50 bis 53 %. Ein solcher Alkohol löst aber nicht allein grosse Mengen Kali- und Natronlauge, sondern er löst auch bei 15° etwa 6 % Kaliumchlorid, etwa 2 % Kaliumcarbonat und etwa 0,5 % Natriumcarbonat. Da die spirituöse Seifenlösung, wie sie bei der Prüfung nach dem Arzneibuch erhalten wird, etwa ein Sechstel ihres Gewichts an Seife enthält, so folgt daraus, dass der Seife Kaliumchlorid gegen 36 %, Kaliumcarbonat 12 % oder Natriumcarbonat gegen 3 % zugesetzt werden könnten, ohne dass diese Füllungsmittel nach dem Prüfungsverfahren des Arzneibuches erkannt würden. Eine Verschärfung der Prüfung ist daher dringend zu fordern. —

Zu der Werthschätzung einer Schmierseife gehört nach Salzmann in erster Linie die quantitative Bestimmung der Fettsäure; er hat deshalb die Worthe mit einander verglichen, welche er nach Abscheidung der Fettsäure aus der Lösung durch Mineralsäure a) durch Wägung des Fettsäure-Wachskuchens ohne vorausgegangene Umschmelzung (Methode der russischen Pharmakopöe); b) durch Messen des Fettsäurevolums bei etwa 35° C. und Multiplication mit 0,890 und c) durch Wägung der in Benzol gelösten und durch Trocknen von Benzol befreiten Fettsäuren erhalten hat. Salzmann entscheidet sich für die Ausführung der Bestimmung b, welche hinreichend genaue Resultate giebt. Eine gute Handelssorte Schmierseife liefert mindestens 40 % Fettsäuren. Auch die Normirung und Bestimmung des freien und kohlensauren Alkalis hält Salzmann für wünschenswerth. Bei unverfälschter Handelswaare scheint sich der Gehalt zwischen 3 und 5 % zu bewegen. Zur Bestimmung des freien und kohlensauren Alkalis empfiehlt Salzmann das Aussalzverfahren, nach welchem etwa 10 g Seife in heissem Wasser gelöst werden und die heisse Lösung mit alkalifreiem Kochsalz übersättigt wird. Die das freie und kohlensaure Alkali enthaltende Lösung wird durch Filtration von der ausgeschiedenen Seife getrennt und die letztere mit ge-

sättigter Kochsalzlösung gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und auf ein bestimmtes Volumen, etwa 250 cc aufgefüllt. In Antheilen der Lösung wird mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und unter Verwendung von Methylorange als Indicator das Alkali bestimmt. Um endlich noch festzustellen, ob der Schmierseife Chlorkalium hinzugefügt ist, kann man hierzu die nach Ausscheidung der Fettsäure mit verdünnter Schwefelsäure hinterbliebene Flüssigkeit verwenden. In einem Theil der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten und filtrirten Flüssigkeit wird die überschüssige Säure mit Aetznatron neutralisirt und darauf das Chlor unter Verwendung von chromsaurem Kalium als Indicator mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung bestimmt. Salzmann räth, bei allen eingehenden Untersuchungen von Schmierseifen zur Erlangung einer guten Durchschnittsprobe etwa 100 g Seife zu einem Liter in Wasser zu lösen und Antheile dieser Lösung zu den verschiedenen Bestimmungen zu verwenden.

f. Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3, C_nH_{2n-2}O_4$, etc.

Milchsäure. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt für den Artikel „*Acidum lacticum*" folgende Fassung vor:

„Eine klare farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, die in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether sich mischen lässt. Sie entwickelt beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat Aldehydgeruch, verkohlt in starker Hitze und verbrennt mit leuchtender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen".

Milchsäure entwickele bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Fettsäuren und färbe, wenn sie in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Glase über 1 Raumtheil Schwefelsäure geschichtet wird, die letztere „innerhalb 15 Minuten" nicht. Eine „Lösung" in „10" Theilen Wasser darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Silbernitrat- oder Ammonoxalatlösung verändert werden.

2 cc Aether dürfen, wenn ihnen 1 cc Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend, noch dauernd eine Trübung erleiden.

„Das spec. Gewicht der Säure sei 1,20 bis 1,22. 4,5 g derselben müssen 37,5 bis 38 cc Normal-Kalilauge sättigen".

Begründung der in Vorschlag gebrachten Aenderungen: Die Fassung des ersten Absatzes hat mit Bezug auf das bei Acidum boricum und Acidum hydrochloricum Gesagte eine etwas veränderte Fassung erhalten. Da beobachtet ist, dass vollkommen farblose und vorschriftsmässige Milchsäure in der vorgeschriebenen Weise über Schwefelsäure geschichtet, nach 15 Minuten beginnt, dieselbe an der Berührungsfläche zu färben, so ist am Schlusse des ersten Satzes des 2. Abschnittes zwischen „letztere" und „nicht" „innerhalb 15 Minuten" eingeschaltet. Die Prüfung auf Weinsäure und Citronensäure mittels überschüssigen Kalkwassers ist gestrichen, da bei dieser Prüfung, wie zuerst Thümmel darthat, ein Gehalt von 13 bis 14 % Weinsäure und 25 % Citronensäure

1) Apoth. Ztg. 1893, 212 (die Aenderungen sind durch „" angedeutet)

übersehen wird. Endlich dürfte eine Gehaltsbestimmung bei der Milchsäure ebenso zu fordern sein, wie bei anderen Säuren. Dem geforderten spec. Gewichte von 1,210—1,22 entspricht ein Gehalt von ca. 75 % Milchsäure. 4,5 g einer Säure von 1,213 spec. Gewichte verbrauchten 37,7 cc; das entspricht 75,4 % Milchsäure. Eine Schwankung innerhalb enger Grenzen dürfte zugestanden werden müssen. 37,5—38 cc Normal-Kalilauge entsprechen einem Gehalte von 75—76 % Milchsäure.

Dieselbe Commission empfiehlt bei dem Artikel *„Ferrum lacticum"* für Absatz 1 und 3 folgende Fassung:

Grünlich weisse aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder ein krystallinisches Pulver von eigenthümlichem, aber nicht scharf ausgeprägtem Geruche. „Ferrolactat löst sich bei fortwährendem Schütteln in einem fast ganz gefüllten Glase langsam in 40 Theilen möglichst luftfreien kalten Wassers" in 12 Theilen siedendem Wasser, kaum in Weingeist.

Die wässerige Lösung (1 = 50) werde durch Bleiacetat, sowie nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nur weisslich opalisirend getrübt. Ebenso verhalte sich die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 = 50) auf Zusatz von Baryumnitrat- und Silbernitratlösung. „Werden 30 cc der wässerigen Lösung (1 = 50) nach Zusatz von 3 cc verdünnter Schwefelsäure einige Minuten gekocht, darauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt und filtrirt, so darf das Filtrat nach Zusatz von alkalischer Kupfertartratlösung erhitzt, einen rothen Niederschlag nicht abscheiden."

Unter Hinweis auf Gehe's Handelsbericht, April 1891 war empfohlen worden, Alinea 1 in Zeile 4 anstatt „langsam" zu setzen „fast ganz". Dieser Vorschlag hat aber in der Commission eine Majorität nicht gefunden, da sich wohl nicht behaupten lässt, dass ein sorgfältig bereitetes reines Ferrolactat sich nur fast ganz in 40 Theilen Wasser löse. Wenn das Salz fein zerrieben ist, so löst es sich unter fortwährendem Schütteln in einem fast ganz gefüllten Glase und möglichst luftfreiem Wasser vollständig auf. Uebrigens hat auch das Arzneibuch die Angabe der Löslichkeit nicht unter die Prüfungsvorschriften gesetzt. Die übrigen Aenderungen sind nur redactioneller Art.

Ferrum lacticum effervescens empfiehlt P. Cesaris [1]) wie folgt zu bereiten: 20 Th. Eisenlactat, 40 Th. Citronensäure, 80 Th. Natriumbicarbonat und 30 Th. Zucker werden in Pulverform gemischt, und das Gemenge in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse schwillt hierbei an und wird schwammartig aufgebläht, worauf man sie von der Wärmequelle entfernt, zerstösst und mittelst zweier Siebe das Pulver und andererseits die grösseren Stücken entfernt, so dass das Product ein gleichförmiges Aussehen besitzt.

Oxalsäure. Hermann Werner [2]) macht uns darauf aufmerksam, dass die *Zersetzung schwächerer Oxalsäure-Lösungen* (s. Jahresber. 1892, 344) auch von ihm schon im Jahre 1873 (s. Arch. d. Pharmacie, Bd. 202, 522) beobachtet worden ist. Werner hat damals festgestellt, dass durch Pilzvegetationen (nach Ferd. Cohn

---

1) Bollet. chim. farm. 1893, 253. 2) Apoth. Ztg. 1893, 106.

Schimmelspecies) eine gleiche Zersetzung eintritt in Lösungen der Bernsteinsäure und der Citronensäure. In Gerbsäure- und Weinsäure-Lösungen trat eine langsamere Pilzbildung, resp. Zersetzung ein. Lösungen der Benzoësäure, sowie der Pyrogallussäure blieben unverändert.

Ueber *Citronensäure und ihre Alkalisalze* berichtet Th. Salzer.[1]) Verfasser prüfte zunächst das Verhalten der Citronensäure in der Wärme von Neuem und fand, dass chemisch reine Säure beim langsamen Erwärmen auf 55° das Krystallwasser völlig verliert, dass sie dann bis 160° sich nicht verändert, bei höherer Temperatur aber nicht, ohne dass damit ein Gewichtsverlust verbunden wäre, sich erhitzen lässt. Die wasserfreie Modification der Citronensäure durch Erhitzen der concentrirten wässerigen Lösung gewöhnlicher Säure bis auf 130° und baldiges Abgiessen der Mutterlauge zu erhalten, gelang dem Verfasser nicht. Er erhielt zwar auf diese Weise eine Säure von gleichem Schmelzpuncte (153°) wie die von Witter (s. Jahresber. 1892, 348) erhaltene, jedoch gab dieselbe beim Erhitzen auf 100° noch 2,2 % Wasser ab, die beim Liegen der getrockneten Säure an der Luft wieder aufgenommen wurden. Die wasserfreie Säure gab nur bekannte Salze, hingegen ermittelte Verfasser bei seinen Untersuchungen, dass die gewöhnliche Citronensäure je zwei verschiedene Modificationen Mono- und Di-Natriumcitrate liefert. Wird nämlich die wasserfreie Citronensäure mit der nöthigen Menge Soda zum dritten Theile neutralisirt, so entstehen beim freiwilligen Verdunsten hauptsächlich Krystallrinden und nur wenig blumenkohlartige Efflorescenzen, wie sie zuerst aus der gewöhnlichen Säure gewonnen sind. Die Rinden entsprachen der Formel $NaC_6H_7O_7 + H_2O$. Das andere Salz ist wasserfrei, bildet sich nur in geringer Menge und geht durch Sättigen mit Soda in das gewöhnliche Trinatriumcitrat mit $5^1/_2$ Mol. Krystallwasser über. — Aus der Existenz zweier Monocitrate folgerte Verfasser auch das Bestehen zweier Di-Natriumcitrate. Er erhielt dann ein solches von der Zusammensetzung $Na_2C_6H_6O_7 + H_2O$, indem er zu einer Lösung von 2 Molekülen Tri-Natriumcitrat 1 Molekül Citronensäure zufügte. Ein weiteres Dinatriumcitrat von der Formel $Na_2C_6H_6O_7 + 2H_2O$ (resp. $2^1/_2$ H_2O) ergab sich, wenn z. B. 1 Mol. Trinatriumcitrat mit einer Lösung von 1 Mol. Mono-Natriumcitrat vermischt wird. Die Verschiedenartigkeit der beiden Salze glaubt Verfasser durch die verschiedene Stellung der beiden Metallatome annehmen zu müssen. Zum Schluss seiner Arbeit giebt Salzer noch eine kurze Zusammenstellung der krystallographischen Eigenschaften der angeführten Salze nach den Untersuchungen von Groth.

Ein *neues Verfahren zur Gewinnung von Citronensäure* hat Ch. Wehmer[2]) aufgefunden. Darnach kann Citronensäure künstlich aus Traubenzucker durch Einwirkung gewisser Gährungspilze

---

1) Archiv d. Pharm. 1892, 514. 2) Compt. rend. 1893, 332.

erhalten werden, wobei der Zucker in Kohlensäure und Citronensäure zerlegt wird. Letztere ist in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften völlig mit der in den Citronen enthaltenen gleich. Die erforderlichen Gährungspilze sind bereits in Reinculturen gezüchtet worden und es sollen damit aus 11 kg Traubenzucker 6 kg reine Citronensäure hergestellt werden können.

Ueber den *Nachweis des Bleigehalts in Citronensäure und Weinsäure* sprach sich R. Warington [1]) gelegentlich eines Vortrages wie folgt aus: Die zum Nachweise des Bleies in Citronen- und Weinsteinsäure von den einzelnen Pharmakopöen vorgeschriebenen Verfahren weichen beträchtlich von einander ab, obwohl sie sämmtlich die Fällung des Bleies als Sulfid zur Grundlage haben. So schreibt das deutsche Arzneibuch vor, dass die Säure mit Ammoniak bis zur schwach sauer verbleibenden Reaction abgestumpft werden soll und dann Schwefelwasserstoffwasser zugefügt werde. Dies ist bei Citronensäure wohl angebracht, aber bei Weinsteinsäure resultirt daraus die Fällung von Ammoniumbitartrat, wodurch die Bleireaction beeinträchtigt wird. (Die United States Pharmacopoeia schreibt deshalb die Bestimmung des Bleigehaltes nach Veraschung der Säuren vor.) Eine Verschiedenheit der Resultate wird nach Warington namentlich bedingt durch die Verwendung von H_2S-Gas oder H_2S-Wasser. Der Säuregrad der Lösung beeinflusst gleichfalls sehr wesentlich das Resultat, und je stärker der Säuregrad ist, desto mehr Blei entzieht sich der Auffindung. Bei der Verwendung von Schwefelwasserstoffwasser wird die Genauigkeit der Reaction eine grössere und es können auf diese Weise 5 Milliontel Blei in der Weinsteinsäure und 2 Milliontel in der Citronensäure nachgewiesen werden. In der Citronensäurefabrik von Lawes & Co., wo sogenannte „bleifreie" Säuren mit Hülfe von Schwefelwasserstoffgas dargestellt werden, fand Warington in den Mutterlaugen eine eigenthümliche Schwefelverbindung von gelber Farbe, welche die weitere Ausfällung von Blei verhindert. Die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln, ist noch nicht gelungen. — Zur Prüfungsweise des deutschen Arzneibuches bemerkt Warington, dass in dieser die Elemente einer besseren Methode vorhanden seien, als die Prüfung mit Schwefelwasserstoff allein es sei; durch Zusatz von Alkali bis zur Sättigung habe er geglaubt, dieselbe brauchbar zu machen. Da aber sei er auf die Schwierigkeit gestossen, dass er fast kein Ammoniak und kein Aetznatron erhalten konnte, welches mit Schwefelwasserstoffwasser nicht eine braune Reaction gegeben hätte. Wahrscheinlich hätten die abweichenden Resultate verschiedener Analytiker in diesem Umstand ihren Grund. Seine Versuche bei Anwendung alkalischer Lösungen hätten ihm, wenn mit völlig reinen Reagentien angestellt, die Auffindung von $^1/_2$ Milliontel Blei ermöglicht. Allerdings mussten dabei Eisen und andere Metalle, welche mit Ammoniumsulfid ähnlich reagiren, in

1) Chemist and Drugg.; durch Pharm. Ztg. 1893, 135.

Betracht gezogen werden, und um dieselben vorher völlig zu entfernen, wurde die Lösung mit Cyankalium gekocht, wobei Eisen in Ferrocyanid umgewandelt und seine Ausfällung durch Ammoniumsulfid verhindert wird. Auch Kupfer wird auf diese Weise beseitigt. Die Vorschrift zur Ausführung der Prüfung würde folgende sein: 40,0 g Citronensäure oder Weinsteinsäure werden in wenig Wasser gelöst, mit völlig reinem Ammoniak im Ueberschuss versetzt und auf 120 cc aufgefüllt. 50 cc dieser Lösung oder eine kleinere Quantität davon, auf 50 cc verdünnt, werden mit einem Tropfen Schwefelammonium versetzt, und die hellbraune Farbe der Flüssigkeit durch Nebeneinanderstellen zweier Reagensgläser mit einer in gleicher Weise behandelten Mischung aus der betreffenden Säure mit bekanntem Bleigehalt verglichen. Enthalten die Lösungen Kupfer oder deutliche Spuren Eisen, so müssen dieselben durch vorherige Behandlung mit Cyankalium entfernt werden. Auf diese Weise soll 1 Milliontel Gehalt an Blei nachweisbar sein, jedoch sollten bis zu 5 Milliontel als zulässig erachtet werden. Es ist erwiesen, dass grosse Krystalle stets weniger Blei enthalten als kleine. Der Grund dafür ist noch nicht gefunden worden. Eine vergleichende Nebeneinanderstellung von Analysen englischer, deutscher, französischer und amerikanischer Handelssorten beider Säuren bestätigt, dass die deutschen Handelssorten in Bezug auf Bleifreiheit den englischen durchschnittlich überlegen sind.

Während Schobert (s. Jahresber. 1892, 349) eine Verschärfung der von dem Deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen *Prüfung der Citronensäure auf Blei* nicht für nothwendig hielt, ist Th. Pusch (ebenda 350) für eine Verschärfung der Probe (derselbe verwendet 50 cc der 10 %igen Lösung, also 5 g) eingetreten, um so mehr, als eine absolut bleifreie Citronensäure seit einer Reihe von Jahren hergestellt würde. Da hieraus ersichtlich ist, dass P. lediglich die Menge der zu prüfenden Citronensäurelösung vermehrt wissen, jedoch in der Concentration der zu prüfenden Lösung keine Aenderung eintreten lassen will, so möchte O. Schobert[1]) das Folgende feststellen: Die von Pusch in Vorschlag gebrachte Prüfungsweise ist weder eine Verbesserung, noch eine Verschärfung der Bleiprobe; alle Citronensäuren, welche den von der Pharmakopöe gestellten Anforderungen genau entsprechen, in Sonderheit auch in 10 %ig. wässrigen, mit NH_3 bis zur schwach sauren Reaction abgestumpften Lösungen, auf Zusatz von H_2S keine Veränderung zeigen, sind als hinreichend rein zu betrachten. Da die Pharmakopöe in obiger mit NH_3 abgestumpften 10 %ig. Lösung überhaupt keine Veränderung gestattet, kann man dies ebenso gut in 10 cc, wie die Pharmakopöe verlangt, als auch in 50 cc nach Pusch beobachten. Etwas anderes wäre es, wenn bei dieser Prüfung die Pharmakopöe vielleicht eine unbedeutende Farbenreaction zuliesse. Selbstverständlich erhält man

1) Pharm. Ztg. 1893, 165.

mit concentrirteren Citronensäure-Lösungen, etwa 20 bis 30 % igen, andere Resultate. In der That hat Schobert gefunden, dass Säuren, welche die Bleiprobe nach der Pharmakopöe (infolge dessen auch nach Pusch) sehr gut aushielten, schon in 20 %ig. Lösung eine minimale Färbung, in 30 %ig. Lösung stärker hervortretende Färbung zeigten. Wollte also die Pharmakopöe in Zukunft für eine Verschärfung der Bleiprobe einstehen, so dürfte sie in etwa 20 %ig. Lösung noch keine Veränderung mit H_2S gestatten. Allerdings wäre auch dann, wie der Gehe'sche Bericht vom September 1892 ganz richtig bemerkt, eine strengere Prüfung des Salmiakgeistes durchaus nöthig. Schobert hat ebenfalls gefunden, dass Salmiakgeist, der mit 2 Th. Wasser verdünnt — wie die Pharmakopöe vorschreibt — auf Zusatz von H_2S keine Färbung, unverdünnt aber schon bemerkbare Braunfärbung gab, welche von einem Gehalt an Blei herrührte. Verf. benutzte deshalb in Ermangelung von bleifreier Ammoniakflüssigkeit kohlensaures Natrium zum Abstumpfen der Citronensäure, weil man dasselbe ohne Schwierigkeiten von der erforderlichen Reinheit haben kann. (1 g Citronensäure erfordert zur Sättigung 2,043 g krystallisirtes Natriumcarbonat). Citronensäuren, die allen Ansprüchen der Pharmakopöe und noch höheren Rechnung tragen, besonders auch völlig intact sich gegen die Bleiprobe derselben verhalten, sollen in neuerer Zeit häufiger an den Markt kommen. Diese Mittheilung kann Verf. bestätigen; ob aber in der That höchst entfernte Spuren Blei, welche nach der Prüfung der jetzigen Pharmakopöe übergangen werden, irgend einen Nachtheil auf die Gesundheit auszuüben vermögen, bezweifelt derselbe auch heute noch. Im anderen Falle müsste consequenterweise eine verschärfte Prüfung auf Blei sich auch auf andere Präparate, beispielsweise zunächst auf Weinsäure erstrecken.

Th. Pusch [1]) betonte nochmals die Schädlichkeit des Bleies selbst in kleinsten Dosen und die Nothwendigkeit der Verwendung absolut bleifreier pharmaceutischer Präparate. Pusch vermag in der von Schobert vorgeschlagenen Verwendung des Natriumcarbonats zur Neutralisation der Citronen- bezw. Weinsäure keinen Vortheil zu erblicken, und das um so weniger, als ein völlig eisenfreies Natriumcarbonat schwerer zu beschaffen ist, als ein eisen- und bleifreies Ammoniak. Pusch bereitet sich ein solches selbst, indem er käuflichen starken Salmiakgeist vom spec. Gew. 0,910 einer vorsichtig geleiteten Rectification unterwirft und das völlig blei- und eisenfreie Destillat zum Neutralisiren verwendet.

In dem Nachtrag zum Deutschen Arzneibuche lässt die ständige Commission [2]) zur Bearbeitung desselben zur Prüfung auf Blei 5 g Citronensäure verwenden.

Ferricitrat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches [3]) schlägt in

---

1) Verhandl. der Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893. 2) Apoth. Ztg. 1893, 618. 3) Apoth. Ztg. 1893, 324.

dem Artikel *„Ferrum citricum oxydatum"* bei Absatz 3, 5 und 8 folgende Aenderungen vor:

(3) Dünne, durchscheinende Blättchen von rubinrother Farbe und schwachem Eisengeschmacke; „diese verkohlen beim Erhitzen unter Entwickelung eines eigenartigen Geruches und enthalten in 100 Theilen 19 bis 20 Theile Eisen".

(5) Die wässerige Lösung (1 = 10) giebt mit Kaliumferrocyanidlösung „eine dunkelblaue Färbung, nach Zusatz von Salzsäure einen dunkelblauen Niederschlag; dieser färbt sich auf Zusatz überschüssiger Kalilauge gelbroth und das Filtrat" von demselben liefert nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Calciumchloridlösung in der Siedehitze allmählich eine weisse krystallinische Ausscheidung.

(8) 0,5 g Eisencitrat werden in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser in der Wärme gelöst und 1 g Kaliumjodid zugesetzt. Diese Mischung werde „bei gewöhnlicher Temperatur" im geschlossenen Gefässe eine Stunde stehen gelassen und müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 18 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

An Stelle der deutschen Bezeichnung „Eisencitrat" ist die Bezeichnung „Ferricitrat" getreten, welche dem „Ferrocarbonat" und dem „Ferrosulfat" entspricht. In dem Text des Arzneibuches heisst es: „Die Blättchen verkohlen mit Hinterlassung von Eisenoxyd". Richtiger wäre wohl zu sagen: „sie verbrennen mit Hinterlassung von Eisenoxyd"; denn beim Verkohlen hinterlassen sie doch ausser dem Eisenoxyd noch Kohle. Von der Ansicht ausgehend, dass die Verkohlung als besonders charakteristische Identitätsreaction beizubehalten sei, erschien es zweckmässig, wie es beim Ferrum lacticum geschehen ist, den Eisengehalt zu übergehen. Ohnehin verstösst die Bezeichnung der Natur des Rückstandes gegen ein bei Pharmakopöen meist streng durchgeführtes Princip. Man müsste doch um zu erfahren, ob der Rückstand wirklich Eisenoxyd ist, ihn erst daraufhin untersuchen. Das Verhalten der Ferricitratlösung gegen Kaliumferrocyanidlösung ist richtig gestellt. Der Ausdruck „tiefblau" ist durch „dunkelblau" ersetzt, denn man kann wohl beim schwarz dies Adverb verwenden, aber nicht bei Farben. Da giebt es nur ein dunkel- (blau, -grün, -gelb) und ein hell- (blau, -grün, -gelb) etc. Der vorletzte Absatz, die Ermittelung des richtigen Eisengehaltes betreffend, ist entsprechend den Vorschlägen Seubert's (s. Jahresber. 1892, 293) abgeändert.

In dem Nachtrag zum deutschen Arzneibuch wird beim Artikel „Ferrum citricum oxydatum" in der Ueberschrift „Eisencitrat" in „Ferricitrat" geändert. In der Bereitungsvorschrift soll vor Niederschlag „und gut abgetropfter" eingefügt werden. Der Absatz 4 soll folgende Fassung erhalten: „Die wässerige Lösung (1 = 10) wird durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefällt; mit Kaliumferrocyanidlösung giebt sie zunächst eine tiefblaue Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure sich in einen tiefblauen Niederschlag verwandelt; mit überschüssiger Kalilauge entsteht ein gelbrother Niederschlag, sowie ein Filtrat, welches nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Calciumchloridlösung allmählich eine weisse, krystallinische Ausscheidung liefert." In Ab-

satz 5 soll „höchstens" in „nur" geändert werden und Absatz 7 soll folgende Fassung erhalten: „0,5 g Ferricitrat werden in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten in 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei gewöhnlicher Wärme in geschlossenen Gefässen eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bildung des ausgeschiedenen Jods 17—18 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung verbraucht werden.

Ueber die *Oxydation von Weinsäure in Gegenwart von Eisen;* von H. Heneon.[1]) Wird wenig Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung von Weinsäure, welche eine Spur von Ferrosalz enthält, gegeben, so entsteht eine gelbe Färbung, welche bei Zusatz von Alkali in Violett übergeht. Ein Ueberschuss an H_2O_2 ist zu vermeiden. Die violette Farbe verschwindet durch Zusatz von Säuren (Schwefelsäure erzeugt vorübergehend eine grüne Färbung) und wird durch Alkali wiederhergestellt. Die Verbindung, welche die Färbung mit Ferrisalzen giebt, ist krystallinisch und scheint der Formel $C_2H_2O_3$ zu entsprechen. — Da andere organische Säuren diese Reaction nicht zeigen, so kann sie zur Erkennung der Weinsäure dienen.

Ueber die *Löslichkeit von Weinstein in verdünntem Alkohol* von verschiedener Stärke macht W. H. Wenger[2]) folgende Angaben: 1000 cc Alkohol lösen bei einer Stärke des Alkohols von

90 %	0,15 g	Weinstein
80 „	0,19 „	„
70 „	0,30 „	„
60 „	0,41 „	„
50 „	0,79 „	„
40 „	1,32 „	„
30 „	1,96 „	„
20 „	3,01 „	„
10 „	4,51 „	„
Wasser	5,75 „	„

Eine unpraktisch gebildete Bezeichnung des Arzneibuches ist *Tartarus depuratus;* denn ein gereinigter Weinstein ist noch lange kein reiner Weinstein und die Pharmakopöe verlangt bekanntlich einen solchen. Ausserdem existirt im Handel ein kalkhaltiger Weinstein, dem der Name Tartarus depuratus mit Fug und Recht zukommt, der officinelle Weinstein muss also wie J. Kn.[3]) ausführt, entweder Tartarus purus oder, da die Pharmakopöe das letztere Wort fast immer auslässt, einfach Tartarus heissen.

Tartarus stibiatus. Eine *Gehaltsbestimmung* dieses Präparates durch Titration mit Jod erklärt W. Kinzel[4]) deshalb für wünschenswerth, weil viele minderwerthige Sorten käuflicher Waare mit 50 %, 66 % u. s. w. im Handel seien, die nicht immer so

---

1) Chem. Ztg. 1893, 17, 673. 2) Chem. Ztg. 1893, Rep. No. 2.
3) Pharm. Ztg. 1893, 662. 4) ebenda 25.

arsenhaltig sein dürften, dass schon bei der Arsenprobe eine etwaige Verwechslung mit solcher käuflichen Waare in jedem Falle würde festgestellt werden können.

g. Aether organischer Säuren (Fette).

Ueber die *Bestimmung der Fette und Oele mittels der Jodadditionsmethode* s. Nahrungs- und Genussmittel.

Zum *Brauchbarmachen ranzig gewordener fetter Oele* empfiehlt H. Villon[1]) folgendes Verfahren: Das Oel wird mit sauerstoffhaltigem Wasser kräftig durchgeschüttelt, dann 5—6 Stunden lang zum Absetzen bei Seite gestellt und sodann eine Stunde lang auf 50—60° erwärmt. Nach dem Absetzen wird das Oel abgehebert und filtrirt. Der ranzige Geruch und Geschmack ist dann durch das Wasser hinweggenommen worden.

Cacaoöl. Maltby Clague hatte angegeben, der *Schmelzpunct des Cacaoöles* sei je nach der vorangegangenen Erhitzung ein verschiedener. Die daraufhin von E. Dieterich[2]) angestellten Versuche ergaben so geringe Abweichungen im Schmelzpuncte, dass sie auch durch andere Zufälligkeiten, wie nicht ganz gleich weite Capillarröhrchen, bedingt sein können.

Haselnussöl s. Nahrungs- u. Genussmittel.

Leinöl. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt bei dem Artikel „Oleum Lini" folgenden Zusatz:

„Werden 20 g Leinöl so verseift, wie unter Sapo Kalinus angegeben ist, so muss die daraus gewonnene Seife in Wasser und in Weingeist ohne Rückstand löslich sein."

(Der Zusatz bezweckt die Erkennung von Mineralölen, welche zugemischt sein könnten.)

Giftig wirkendes Leinöl, nach dessen Genuss sich allgemeines Unwohlsein, Schwindel und Erbrechen eingestellt hatten, untersuchte Pieszczek[4]), ohne dass sich ein Grund für die auffällige Wirkung finden liess. Bei der Durchmusterung einer Probe des Leinsamens, aus dem das Oel geschlagen worden war, ergab es sich, dass derselbe 35 % Verunreinigungen, darunter als Hauptverunreinigung 15 % der Samen des Taumellolches (Lolium temulentum, genauer L. remotum) enthielt.

Macassaröl. Robert Glenk[5]) hat *echtes Macassaröl* von Schleichera trijuga untersucht und bezeichnet es als ein bei gewöhnlicher Temperatur halbfestes, gelblich weiches, schwach nach bitteren Mandeln riechendes Fett, das bei 28° völlig flüssig wird und bei 10° wieder gerinnt. Natriumhydrat giebt damit bei niedriger Temperatur rasch eine weisse, harte Seife; salpetrige

1) Durch Pharm. Ztg. 1893, 655. 2) Helfenb. Annal. 1892. 3) Apoth. Ztg. 1893, 361. 4) ebenda 335. 5) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 528.

Säure macht es klebrig und orangeroth, concentrirte Schwefelsäure färbt es rothbraun. Es löst sich leicht in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petrolbenzin und fixen und flüchtigen Oelen, unbedeutend in Alkohol. Sein specifisches Gewicht ist 0,942. Früher kam echtes Macassaröl häufig nach Amerika, jetzt ist das so bezeichnete Oel nur ein Product von Cocosnussöl, in welchem die Blumen von Cananga odorata (Jlang Jlang) oder von Michelia Campaca (falschen Jlang Jlang) digerirt worden sind.

Muscatbutter. Bei Untersuchung einer Anzahl Muster von Muscatbutter wurden von E. Dieterich [1]) folgende Zahlen gewonnen: Schmelzpunct 38,5 bis 43°, Säurezahl 17,25 bis 22,80, Esterzahl 153,53 bis 161, Verseifungszahl 172,20 bis 178,67, Jodzahl 40,14 bis 52,04. Die Schwankungen dieser Zahlen sind geringe zu nennen, wenn man bedenkt, dass die Muscatbutter ein Gemenge von Fett, ätherischem Oel und Farbstoff ist.

Olivenöl. Zum Einfetten der Bougies und Sonden bedient sich Lannelongue [2]) eines in eigenartiger Weise *sterilisirten Olivenöls.* Er bewahrt nämlich das dazu verwendete Oel in einer 7 cm nicht übersteigenden Schicht in einem Gefässe auf, auf dessen Boden sich ein wenig metallisches Quecksilber befindet. Die Quecksilberdämpfe sollen sich in dem Oel vertheilen und dasselbe in einen völlig aseptischen Zustand versetzen.

Ueber die *Prüfung des Olivenöls* s. Nahrungs- u. Genussmittel.

Ricinusöl. Die allerdings ziemlich umständliche und deshalb für die Praxis wohl wenig geeignete Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl der acetylirten Fettsäuren des Ricinusöles ergab E. Dieterich [3]) in einem Falle folgende Zahlen: Acetylsäurezahl 143,92 bis 144,74, Acetylesterzahl (Acetylzahl) 160,37 bis 161,33, Acetylverseifungszahl 304,29 bis 305,91.

Rüböl. G. Ponzio [4]) stellte fest, dass das Rüböl Erucasäure und Rapinsäure als Glykoside in ungefähr gleicher Menge enthält, wie schon von Reimer und Will nachgewiesen worden war. Die Annahme dieser Forscher, es sei ausserdem Behensäure im Rüböl vorhanden, ist eine irrthümliche, wohl aber konnte vom Verfasser die Gegenwart von Arachinsäure in einer Menge von 4 % constatirt werden.

Das *Oel der Samen von Sambucus ebulus* hat Radulescu [5]) untersucht. Die aus der Frucht gelösten, mit Wasser gewaschenen und an der Luft getrockneten Samen sind von der Grösse der Sesamsamen und geben, zwischen den Fingern gedrückt, ein gelbliches Oel. Das Oel wird aus den zerquetschten Samen durch Extraction im Soxhlet durch Aether gewonnen (Ausbeute 24,85 %). Es ist anfangs etwas schleimig, trübe und von gelbgrüner Farbe,

1) Helfenb. Annal. 1892. 2) Durch Pharm. Ztg. 1893, 595. 3) Helfenb. Annal. 1892. 4) Journ. f. prakt. Ch. 1893, 487. 5) Buletinul soc. di sciente finicc. Bukarest 1893, No. 5—6.

hinterlässt auf dem Filter einen grünlichen Rückstand und giebt ein klares, olivenölgelbes, etwas schleimiges, zunächst nach Hanföl, später nach Ricinusöl schmeckendes Filtrat von eigenthümlichem Geruche, welches das spec. Gew. 0,9318, einen zwischen — 30 und — 40° C. liegenden Gefrierpunct, sowie die Hübl'sche Jodzahl 83 besitzt und mit rauchender Salpetersäure eine Gelbfärbung giebt. Die durch Verseifung freigemachte Säure gefriert bei — 8° bis — 9° C. Das spec. Gewicht und den Gefrierpunct betreffend, steht das Oel von Sambucus ebulus den Oelen von Pinus silvestris, Dracocephalum moldavicum, Lallemantia iberica und dem von Reseda nahe, die Jodzahl gleicht ungefähr der des Olivenöls wie des Mandelöls. Der Gefrierpunct der freien Säure ähnelt dem der Ricinoleïnsäure.

Aus dem *Sesamöle* isolirte Tocher[1]) ein neutrales Harz *Sesamin*, welches mit Salpeter-Schwefelsäure grüne, dann rothe Farbe annimmt, zu 0,04 bis 0,06 % im Oele vorhanden ist und sich zu etwa 8 % in siedendem, viel schwerer (0,27 %) in kaltem Alkohol löst.

Ueber den *Nachweis von Sesamöl* s. Nahrungs- und Genussmittel.

Das *Bleichen des gelben Wachses* wird gewöhnlich in der Art vorgenommen, dass man dasselbe in dünne Fäden giesst und diese der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt. Die Raschheit des Bleichprocesses hängt von der Dünne der Wachsfäden ab. In Amerika benutzt man statt der Fäden „Wachspulver", welches man in der Art herstellt, dass man gelbes Wachs schmilzt, dieses in einen Cylinder bringt, aus welchem es mittelst Druck von 10 Atmosphären durch ein Rohr mit zwei, je 1 cc hintereinander stehenden Mundstücken (die sich verjüngen) in ein hölzernes Gefäss zerstäubt, in welchem ein heftiger Strahl abgekühlter Luft sich bewegt. Dadurch wird das in feinster Staubform eingedrückte Wachs zum Erstarren gebracht und fällt in Form von feinem mehlartigen Pulver zu Boden. Dieses lässt sich nun ungemein rasch in üblicher Weise an der Sonne oder mittelst Wasserstoffsuperoxyd bleichen[2]).

Ueber die *Prüfung von Wachs* s. Nahrungs- u. Genussmittel sowie Gebrauchsgegenstände.

Ueber *Oleo de Tamacoaré,* ein brasilianisches Oel vegetabilischen Ursprungs berichtet F. Pfaff[3]). Das von den Eingeborenen hauptsächlich als Mittel gegen Hautkrankheiten angewendete Oel ist dickflüssig, fast vollständig geruchlos und von gelblich-brauner Farbe. Es ist schwerer als Wasser, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien, während es dagegen von verdünnter kalter Kalilauge gelöst wird. Eine Isolirung in einzelne Bestandtheile war nicht möglich, sondern es erwies sich vielmehr als ein einheitliches Product von 70,45 % C

---

1) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 194. 2) durch Pharm. Centralh. 1893, 666. 3) Arch. d. Pharm. 1893, 522.

und 8,39 % H. Um zu einem Derivate des Oeles zu gelangen, schlug Pfaff verschiedene Wege ein, die jedoch meist ohne Erfolg waren. Hingegen konnte durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung des Oeles und einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung eine gallertartige Masse erhalten werden, die nach dem Trocknen ein weisses, in Chloroform leicht lösliches Pulver darstellt. Wird die Chloroformlösung unter beständigem Umrühren mit Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur bleibenden Trübung versetzt, so scheidet sich beim langsamen Erkalten eine Verbindung von der Formel $C_{28}H_{33}O_5HgCl$ in Form von Nadeln ab. Um die Frage zu entscheiden, ob in dem Tamacoaré-Oel ein einheitlicher Körper vorliegt, versuchte Verfasser, die Quecksilberverbindung wieder in das ursprüngliche Oel zurückzuführen. Zu diesem Zwecke löste Verfasser die oben erwähnte Verbindung in Aether, säuerte mit einigen Tropfen Salzsäure an und leitete Schwefelwasserstoff in die Lösung. Das Filtrat von Schwefelquecksilber wurde durch tagelanges Einleiten von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit, indem dafür Sorge getragen wurde, dass das sich verflüchtigende Lösungsmittel wieder erneuert wurde. Die vom ausgeschiedenen Schwefel getrennte Lösung gab nach dem Waschen mit kohlensaurem Natrium und mit Wasser beim Verdunsten des Aethers ein Oel, welches in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem ursprünglichen Tamacoaré-Oel entsprach. Nach der Elementaranalyse dieses Oeles scheint demselben in Rücksicht auf die oben erwähnte Quecksilberverbindung die Formel $C_{28}H_{34}O_5$ zuzukommen. Eie weiterer Beweis, dass das Tamacoaré-Oel ein einheitliches Product ist, dürfte wohl auch darin zu erblicken sein, dass eine nach 2 Jahren in dem Oele abgeschiedene krystallinische Masse dieselbe Zusammensetzung zeigte wie das flüssige Oel. Welche Bedingungen die Ueberführung des flüssigen Productes in das feste bewirkt haben, liess sich nicht entscheiden, da viel ältere Proben des Oeles ein derartiges Festwerden nicht zeigten. — Die Zersetzung des Oeles mittels Aetzalkalien war war eine sehr eingreifende und führte zur Bildung einer Reihe von Zersetzungsproducten. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das Oel mit starker Kalilauge während 24 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt und der Kolbeninhalt mit Wasserdampf destillirt wurde. Hierbei ging ein esterartig riechendes Oel vom Sdp. 180—191° über. Dasselbe zeigte jedoch keine einheitliche Zusammensetzung und scheint für ein Gemenge zu sprechen. Gleichfalls nicht näher untersucht wurde das nach dem Erkalten der alkalischen Flüssigkeit durch Ausäthern gewonnene Product, welches in Nadeln krystallisirte. Die nunmehr mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde jetzt mit Wasserdampf destillirt, wobei eine ölige Säure vom Sdp. 233,5—236° überging, die durch ihre Elementaranalyse sowie die Analyse ihres Baryum- und Zinksalzes als Normal-Caprylsäure erkannt wurde. Nachdem dem Destillat die erwähnte Säure durch Aether entzogen war, resultirte beim Neutralisiren der verbleibenden Flüssig-

keit mit kohlensaurem Natrium und nachheriges Eindunsten eine hygroscopische Substanz, aus der eine bei 161—164° siedende Säure isolirt werden konnte. Diese Säure erwies sich als Normal-Buttersäure. Die schliesslich nach dem Destilliren der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf in der Retorte verbleibende Flüssigkeit enthielt eine dunkelgefärbte Harzmasse, aus der Verfasser noch mit Hülfe einer Bleiverbindung ein krystallinisches Product isolirte, dessen nähere Untersuchung jedoch unterblieb. — Zum Schluss giebt Pfaff noch an, dass man das echte Tamacoaré-Oel von den im Handel auftauchenden Fälschungen leicht dadurch unterscheiden kann, dass das echte Oel in Kali- oder Natronlauge in der Kälte leicht löslich ist, die verfälschte Waare selbst in der Wärme nicht gelöst wird. Bezüglich der therapeutischen Verwendung des Tamacoaré theilt Verfasser nach den Untersuchungen von Wolff mit, dass demselben keine specifische Wirkung zukomme, sondern dass es ähnlich wie Perubalsam und Kampher die Granulation fördernd und als Deckmittel wirkt.

Wollfett. Ueber das von der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen dargestellte und mit dem Namen *Lanaïn* belegte reine Wollfett (Adeps Lanae) berichtet H. Hirzel[1]) in einer ausführlichen Arbeit. Verfasser weist zunächst darauf hin, dass der mehrfach getheilten, aber vollständig irrthümlichen Ansicht, nur die unter Patentschutz stehende Mischung von Wollfett mit 25 % Wasser = Lanolin sei das wirklich brauchbare und medicinisch verwerthbare Product, entgegen getreten werden müsse. Das Lanaïn ist mattgelb, etwas durchscheinend, homogen, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur weich, beim Verreiben auf der Haut halbflüssig werdend und verhältnissmässig rasch in die Haut eindringend. Es schmilzt gegen 36° und besitzt nur noch einen schwachen, an seinen Ursprung erinnernden Geruch, der bei längerem Aufbewahren des Wollfettes schwächer wird, auch an der Haut nicht haften bleibt. Es ist vollkommen neutral und luftbeständig. Es ist in Benzin, Chloroform, Aether, Aceton leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und lässt sich, da es aus den Fettsäureestern des Cholesterins und Isocholesterins besteht, nur mit alkoholischer Aetzkali- oder Aetznatronlösung, nicht mit wässeriger verseifen. Was die Anforderungen an die Reinheit eines Wollfettes betrifft, so soll es von Fetten (Glyceriden), freien Fettsäuren (z. B. Capronsäure), harzigen und wachsartigen Stoffen, schwefelhaltigen übelriechenden Substanzen, Seifen, Ammoniakverbindungen, mineralischen Salzen und Wasser möglichst frei sein. Die Verwendbarkeit des reinen Wollfettes ist eine vielseitige und kommt, wie Hirzel anführt, besonders für die Herstellung von Lanaïnpomaden, -Salben, -Creams, -Seifen, -Balsam etc. in Betracht.

Helbing und Passmore fanden, dass 100 Th. wasserfreies Lanolin 8,5 KOH zur völligen Verseifung benöthigen, ausserdem

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 57.

glauben dieselben festgestellt zu haben, dass auf Grund der *Verseifungsmethode der qualitative und quantitative Nachweis von fremden Fetten im Lanolin* möglich sei. Diese Arbeit, über welche bereits im Jahresber. 1892 (S. 353) berichtet wurde, hat zu lebhaften Debatten Anlass gegeben, aus welchen unter Hinweis auf die Originalabhandlungen nur das Wesentlichste in Kürze wiedergegeben werden kann. W. Graff [1]) weist darauf hin, dass bei dem von Helbing und Passmore eingeschlagenen Verfahren mittels alkoholischer Kalilauge noch keine vollständige Verseifung des Lanolins erzielt werde, sodass unter Umständen auch bei reinem Wollfett noch etwas höhere Verseifungszahlen gefunden werden könnten, keinesfalls aber aus kleinen Abweichungen von der Normalzahl auf eine Verunreinigung geschlossen werden dürfte; andererseits kann bei dem entgegengesetzten Einfluss, welchen Glyceride und Paraffine ausüben, bei Gegenwart beider eine mit der normalen übereinstimmende Verseifungszahl gefunden und eine etwa gefundene Abweichung in verschiedener Art gedeutet werden. Graff versuchte ferner, ob sich durch Einwirkung wässeriger Kalilauge, welche nach älteren Beobachtungen auf Lanolin nicht wirken sollte, ein etwaiger Gehalt an Glyceriden feststellen lasse, fand aber hierbei, in Uebereinstimmung mit anderen neueren Beobachtungen, dass Lanolin thatsächlich auch durch wässerige Lauge zum Theil verseift wird und dass bei Zusatz von Glyceriden die Verseifungszahl in unregelmässiger Weise erhöht wird. Ist Glycerinfett in grösserer Menge vorhanden, so entsteht eine concentrirte Seifenlösung, die alles unverseifte Wollfett emulgirt. Die entstandene Milch macht das Titriren mit Schwefelsäure unausführbar, das fein vertheilte Fett hindert die prompte Einwirkung auf Kalihydrat. Um den störenden Einfluss des Wollfettes zu vermeiden, wurde nach dem Verseifen mit wässerigem KOH nach dem Erkalten nicht mit Wasser, sondern mit Alkohol verdünnt, das ausgeschiedene Wollfett abfiltrirt und mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat gab zu hohe Verseifungszahlen, weil offenbar der Alkohol die weitere Verseifung des Wollfettes eingeleitet hatte. Aus Vorstehendem geht wohl hervor, dass die Verseifung des Wollfettes in alkoholischer Kalilauge und die Bestimmung des Verseifungscoëfficienten sichere Schlüsse auf Beimengung von fremden Fetten weder qualitativ noch quantitativ bietet. Ist neben Glycerinfett noch ein Kohlenwasserstoff zugegen, so ist die Methode ganz werthlos. Ist dem Wollfett nur ein Glycerinfett beigemischt und zwar in grösserer Menge (einige Procent lassen sich auch nicht einmal mit Sicherheit nachweisen), so macht sich dieses zwar durch eine höhere Verseifungszahl bemerkbar; da jedoch die Art des Glycerinfettes nicht erkannt werden kann, so ist auch die genaue quantitative Bestimmung ausgeschlossen, und hat die Feststellung der Verseifungszahl

1) Pharm. Ztg. 1893, 62.

schliesslich nicht mehr Werth, als der qualitative Nachweis des Glycerins durch Verwandeln in Acroleïn.

Auch Mente[1]) hat die Einwirkung von wässeriger Lauge auf Wollfette festgestellt; er unterzog Lanolinum anhydricum und Adeps Lanae einem Vergleich und gelangte zu dem Schluss, dass ersteres unter bestimmten Bedingungen weit stärker durch wässerige Kalilauge angegriffen werde als letzteres. Den Grund dieser Erscheinung suchte er zunächst in einem höheren Gehalt des Lanolins an Estern der Stearinsäurereihe, des Adeps Lanae an solchen der Oelsäurereihe, doch konnte er ein solches Verhältniss experimentell nicht erweisen. Später glaubte er einen Gehalt des Lanolins an Aethylalkohol nachgewiesen zu haben und hierin den Grund für die angeblich höhere Verseifungszahl desselben suchen zu müssen, was ein Versuch mit Adeps Lanae unter Zusatz von Alkohol bestätigen sollte. — Wie Graff spricht sich auch Mente ungünstig über die von Helbing und Passmore angegebene Untersuchungsmethode aus.

In einer Erwiderung treten H. Helbing und F. W. Passmore[2]) für die Zuverlässigkeit ihrer Methode ein.

Mente[3]) hat inzwischen seine Untersuchungen über die Verseifung des Wollfettes fortgesetzt und hierbei auch eine grössere Reihe von Verseifungszahlen sowohl des Lanolins als des Adeps Lanae bestimmt. Durch diese Untersuchungen ist Mente jedoch in der Meinung noch bestärkt worden, dass selbst für die Untersuchung reiner Wollfette die alleinige Bestimmung der Verseifungszahl nicht genügt und dass bei Untersuchung von Mischungen aus Wollfett mit anderen Fetten resp. Kohlenwasserstoffen die Helbing'sche Methode zu leicht zu Trugschlüssen führt, desshalb hier ganz unverwendbar ist.

Auch W. Graff[4]) hält sein Urtheil über die Methode von Helbing und Passmore aufrecht.

O. Liebreich[5]) hat *Lanolin und Adeps Lanae einer vergleichenden Untersuchung* unterzogen und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Der von Mente behauptete Alkoholgehalt des Lanolins, welcher gewisse Unterschiede zwischen diesem und Adeps Lanae bedingen könnte, existirt nicht; 2. Adeps Lanae, in heissem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten filtrirt und mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, liefert einen, auch beim Erhitzen ungelöst bleibenden Niederschlag von Chlorsilber, was bei Lanolin (? B.) nicht der Fall ist; 3. Adeps Lanae hat einen höheren Gehalt an freier Säure als Lanolin, was durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge zu erkennen ist, die früheren Begutachter müssen mit zu starker Lauge gearbeitet haben; 4. Adeps Lanae, im Oelbad auf 110° erhitzt, färbt sich dunkler, nach Kastanienbraun zu, während die Farbe des Lanolins unverändert bleibt; schon Erhitzen im siedenden Wasserbade genügt, um den Unterschied

1) Pharm. Ztg. 1893, 94 u. 127. 2) ebenda 150. 3) ebenda 191. 4) ebenda 191. 5) ebenda 235.

erkennen zu lassen. Es ist demnach Adeps Lanae, im Gegensatz zu Lanolin, als ein unvollkommen gereinigtes Wollfett zu bezeichnen.

L. Spiegel[1]) folgert aus den von ihm angestellten Versuchen, dass bei dem Mente'schen Verfahren zur Prüfung von Wollfetten, beruhend auf der mehr oder minder weitgehenden Verseifung durch wässerige Natronlauge, die verschiedenen Wollfette in ganz unregelmässiger Weise angegriffen werden, dass die von Mente aufgestellte Unterscheidung unhaltbar ist und dass auch speciell dem für die angeblich leichtere Verseifbarkeit des Lanolinums gegenüber Adeps Lanae angeführten Alkoholgehalt des ersteren ein solcher Einfluss nicht zugeschrieben werden kann, um so weniger als derselbe, wie von Liebreich dargethan ist, gar nicht existirt.

Auch L. B. Berend[2]) hat Lanolinum anhydr. wie Adeps Lanae der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und die Destillate vermittelst der Lieben'schen Reaction auf Aethylalkohol resp. Körper, die die Gruppen CH_3—CO – C oder CH_3—CH(OH)—C enthalten, untersucht. Verf. hat mit einer einzigen Ausnahme, trotz der Schärfe der Reaction, die Aethylalkohol noch in 2000-facher Verdünnung in Wasser nachzuweisen gestattet, die von Mente erwähnte Jodoformreaction nicht erhalten. Der charakteristische Jodoformgeruch war niemals wahrnehmbar und ein geringer Niederschlag, welcher in einem Falle erhalten wurde, war kein Jodoform.

C. Arnold[3]) sah sich veranlasst, die analytischen Befunde Liebreich's, Spiegel's und seine eigenen des Näheren zu beleuchten. Vor Allem ist zu bestätigen, dass sowohl Lanolin als Adeps Lanae allen vom Deutschen Apotheker-Verein, sowie von B. Fischer in seinen „Neueren Arzneimitteln" gestellten Anforderungen genügen. Der Säuregehalt ist in beiden Präparaten minimal und beträgt der Verbrauch an Normalkalilauge auf 2 g nie mehr wie 1 Tropfen, von $^1/_{10}$-Normalkalilauge nie mehr als 0,5 cc. Ferner hat Arnold in Uebereinstimmung mit Mente gefunden, dass das beim Destilliren des Lanolins erhaltene Destillat mit Jod und Kalilauge einen Niederschlag, aus Jodoform bestehend, giebt. — Bei Untersuchung mehrerer Proben Adeps Lanae wurde nur bei einer einzigen dieser Proben ein unbedeutender Chlorgehalt (0,005 %) gefunden. Bei Anstellung der Chlorprüfung nach Liebreich mit alkoholischer Silbernitratlösung sorge man stets dafür, dass die alkoholische Lösung des Wollfettes gut erkaltet sei, sonst kann, infolge der durch die Silbernitratlösung erfolgenden Abkühlung, eine Ausscheidung von Wollfett erfolgen und für Chlorsilber gehalten werden. Zusatz von Salpetersäure oder Ammoniak bewirkt ebenfalls Abscheidungen von Wollfett. Alle diese Niederschläge verschwinden wieder bei genügendem Alkoholzusatz und Erwärmen. — Die von Liebreich an ein gereinigtes Wollfett gestellte

1) Pharm. Ztg. 1893, 236. 2) ebenda 284. 3) ebenda 361.

Anforderung, dass es aus Cholesterin-Aethern bestehe, erfüllt bis heute weder das Lanolin noch das Adeps Lanae und die Technik wird solchen Anforderungen entsprechende Präparate niemals liefern können. In den Handelspräparaten sind stets auch erhebliche Mengen von Estern höherer Fettalkohole neben solchen des Cholesterins und Isocholesterins vorhanden. — Alle von Arnold seit August 1892 untersuchten Adeps Lanae-Sorten waren nach halbstündigem Erhitzen auf 120° im Paraffinbade nur ganz unbedeutend dunkler gelb, eine einzige Probe war ausgesprochen dunkelgelb, keine aber kastanienbraun geworden. — Folgender qualitative Versuch, bei welchem die Mengenverhältnisse genau inne zu halten sind, genügt, um die Verschiedenheit von Adeps Lanae und Lanolinum anhydricum zu erkennen: Man löst je 5 g der Fette in 150 cc Benzin und setzt 20 cc gesättigte Natronlauge hinzu, worauf man ohne zu schütteln die beiden Lösungen in bis zum eben beginnenden Sieden des Benzins erhitztem Wasser eine halbe Stunde stehen lässt. Nach dem Erkalten ist die Lösung des Lanolins resp. des Lanolinum anhydricum mehr oder minder vollkommen zu einer Gallerte erstarrt, während die Lösung des Adeps Lanae noch klar auf der wässrigen Aetznatronlösung schwimmt. — Aus seinen Beobachtungen zieht Arnold den Schluss, dass Adeps Lanae an Güte der Beschaffenheit dem Lanolinum anhydricum vollkommen ebenbürtig ist. Thatsache ist, dass Adeps Lanae eine ausgezeichnete Salbengrundlage ohne Wasserzusatz ist und dass bei Zusatz von 20 % Vaselin, Fett oder Oel, welchen Zusatz die Lanolinfabrikanten ja auch für ihr Präparat ausdrücklich fordern, ein der gleichen, wasserhaltigen Lanolinmischung ebenbürtiges Präparat entsteht.

In einer weiteren Veröffentlichung wendet sich L. Spiegel[1]) gegen die Angaben Arnold's und tritt für die Richtigkeit seiner sowie Liebreich's Mittheilungen ein.

In einer Arbeit von S. Dzierzgowski und Nencki[2]) wird der von Helbing und Passmore für die *Prüfung des Lanolins* vorgeschlagenen Methode der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge vorgeworfen, dass 1. der Procentgehalt der Beimischung sich nie feststellen lasse, wenn die Natur der zugesetzten Substanzen nicht bekannt ist und dass 2. die Differenzen der Titration bei der Verseifung so geringe seien, dass die Methode die minutiöseste Genauigkeit erheische, was grade in diesem Falle kaum zu erreichen sei, weil die Lösung des verseiften Lanolins milchig getrübt und gelblich gefärbt ist, so dass es kaum möglich sei, den Augenblick des Verschwindens der Farbe des Indicators sicher abzupassen. Diese und andere Umstände veranlassen, dass Fehler, die mehrere Zehntel-Cubikcentimeter betragen können, nicht zu vermeiden seien. Die Verfasser haben nun, um sich von dem Vorhandensein fremder Fette in einem augenscheinlich unreinen

1) Pharm. Ztg. 1893, 409. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 19 u. 20.

Lanolin zu überzeugen, dasselbe auch der Einwirkung abgemessener Mengen wässeriger Kalilauge unterworfen, von der Ansicht ausgehend, dass dadurch das Lanolin nicht zerlegt werde, während andere Fette verseift werden. Aus der Grösse der gefundenen Verseifungszahlen glaubten die Verfasser die Vermuthung der Anwesenheit von Glycerinfetten ableiten zu können, und versuchten, um die Anwesenheit von Glycerin nachzuweisen, solches aus grösseren Quantitäten des verseiften Lanolins durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether zu isoliren. In dem verbleibenden Rückstand aber, welcher Chlorkalium und Glycerin enthalten müsste, ist der Nachweis von Glycerin nicht gelungen. Dzierzgowski und Nencki kommen zu dem Schlusse, dass die bei der Verseifung von Lanolin mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Verseifungszahl nicht immer als Criterium der Reinheit des Lanolins angesehen werden könne, sondern dass das eigentliche Criterium in der Combination der Verseifung mit alkoholischer und mit wässriger Kalilauge liege [1]).

G. Vulpius [2]) veröffentlicht eine eingehende Abhandlung über *Adeps Lanae* und kommt auf Grund seiner und der von anderen Autoren angestellten Untersuchungen zu dem Schluss, dass dieses Präparat den besten bisher bekannten Handelssorten mindestens gleichsteht bezüglich seiner Reinheit, sich von denselben aber wesentlich durch eine weit grössere Geschmeidigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unterscheidet. — Zudem haftet dem Lanolin ein Uebelstand an, nämlich die Veränderung seiner Farbe an der Oberfläche in Folge von Wasserverlust.

E. Dieterich [3]) fand bei *Untersuchung von Lanolin und Adeps Lanae* folgende Daten:

	Procent Wasser-aufnahme	Verlust bei 100° in Procenten	Procent Asche	Säurezahl	Jodzahl
Lanolin anhydr. .	310	0,2 — 0,3	0,00	0,28—0,56	14,11—15,33
Adeps Lanae . .	390	0,55— 0,80	0,00—0,05	0,47—0,93	10,24—18,30
Lanolin Liebreich	—	22,5 —23,7	0,00—0,05	0,28—0,37	11,18

Bestimmungen des Schmelzpunctes ergaben nur unter Einhaltung völlig gleicher Versuchsbedingungen vergleichbare Resultate. Als Verseifungszahl für beide Wollfette wurde nach 4stündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge 94—95 gefunden. Verf. erklärt es für nicht ausgeschlossen, dass sich die Verseifungszahl wird verwerthen lassen zur Prüfung der Wollfette auf fremde

1) Hierbei sind die Arbeiten von Graff und Mente wohl nicht berücksichtigt, worin nachgewiesen wird, dass die Verseifung, welche Wollfett durch wässerige Kalilauge erleidet, nicht von Glycerinfetten herrührt und dass vielmehr neutrales Wollfett selbst durch wässerige Kalilauge theilweise verseifbar ist. (Ref. d. Pharm. Ztg.). 2) Pharm. Centralh. 1893, 367. 3) Helfenb. Annal. 1892.

Bestandtheile bezw. fremde Fette. Die Bestimmung des Wassers durch den Gewichtsverlust, der bei 100° eintritt, ist nach Dieterich ungenau. Durch Destilliren von 100 g der genannten Präparate mit Wasser und Erwärmen des Destillates mit Aetzkali und Jodjodkaliumlösung wurde ein deutlicher Jodoformgeruch erhalten, sodass der bei 100° eintretende Gewichtsverlust, wenigstens zum Theil, auf Alkohol zu beziehen ist. Dieterich berichtigt ferner die allgemeine Annahme, dass Lanolin nicht ranzig werde. Ein selbst entfärbtes und gereinigtes Wollfett zeigte anfangs die Säurezahl 0,84, nach 7monatiger Aufbewahrung in einem halbgefüllten, mit Kork verschlossenen Weithalsglase jedoch die Säurezahl 17,36 (!). Es roch jetzt sehr stark ranzig und der Kork war mürbe geworden und gebleicht.

A. Hilger[1]) empfiehlt nachstehende *Identitätsreaction für Lanolin:* 1,5 bis 2 g Kaliumhydroxyd wird in einer kleinen Porzellanschale oder einem Tiegel mit ca. 0,1 g Lanolin bei Vermeidung von Verkohlung kurze Zeit geschmolzen, die Masse nach dem Erkalten mit 5 cc Wasser aufgenommen und mit 5 cc Chloroformlösung ausgeschüttelt. Die so erhaltene Chloroformlösung wird über das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure in einem Proberöhrchen geschichtet, wobei an den Berührungsstellen die für Cholesterin charakteristische tiefrothe Färbung auftritt.

Thilanin. Saalfeld[2]) theilt mit, dass der Schwerverwendbarkeit des Thilanins, welche durch seine überaus grosse Zähigkeit bedingt wird, durch die Herstellung eines sogenannten *geschmeidigen Thilanins* seitens der Firma Benno Jaffé & Darmstaedter abgeholfen worden ist. Die Anwendungsweise ist dieselbe.

h. Acrylverbindungen.

Nach den bisher gesammelten Erfahrungen verlangt E. Dieterich[3]) von einer *technischen Oelsäure* eine zwischen 75 und 85 liegende Jodzahl und mindestens die Säurezahl 178,73, was 90 % Oelsäure entspricht. Zur Controle der Anwendbarkeit der Bestimmung der Jodzahl wurde eine selbst hergestellte reine Oelsäure untersucht, welche 89,8 und 90,05 als Jodzahl ergab, während theoretisch 90,07 sich berechnet.

Darstellung von Estern der Oelsäure oder Stearinsäure mit Guajacol[4]). (S. Benzolderivate).

i. Aminbasen.

Piperazin. Die Elberfelder Farbenfabriken Friedr. Bayer u. Co. hatten um Patentschutz folgenden Verfahrens der *Piperazindarstellung* nachgesucht. Die bereits von Morley dar-

1) Pharm. Ztg. 1893, 586. 2) Therap. Monatsh. 1893, No. 1. 3) Helfenb. Annal. 1892. 4) D. R.-P. 70483 für Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul.

gestellte und beschriebene Dinitrosoverbindung des Diphenylpiperazins oder das Dinitrosoditolylpiperazin reagirt, wie die Patentanmelder gefunden haben, mit schwefliger Säure oder sauren schwefligsauren Alkalien im Sinne folgender Gleichung:

$$NO{-}C_6H_4{-}N\begin{matrix} \diagup CH_2{-}CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup \end{matrix}N{-}C_6H_4{-}NO + 4NaHSO_3 =$$

$$NH\begin{matrix} \diagup CH_2{-}CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup \end{matrix}NH + 2C_6H_2\begin{matrix} NH_2 \\ OH \\ SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix}$$

Die praktische Ausführung geschieht in der Weise, dass man in ein Gemisch von Dinitrosodiphenylpiperazin und Wasser einen lebhaften Strom von schwefliger Säure bis zur Lösung des Dinitrosokörpers eintreten lässt und sodann die Flüssigkeit mit Salzsäure einkocht. In der Lösung befinden sich salzsaures Piperazin und Amidophenoldisulfosäure. Die letztere scheidet sich beim Erkalten aus der concentrirten Lösung zum Theil aus. Um das Piperazin aus der Lösung zu gewinnen, macht man dieselbe mit Natronlauge alkalisch und destillirt im überhitzten Dampfstrom, bis das Destillat mit Pikrinsäure keine Fällung mehr giebt. Das Destillat wird mit Salzsäure eingedampft. Das hierbei gewonnene salzsaure Piperazin kann durch Destillation mit Natron in freies Piperazin übergeführt werden. Diese Patentanmeldung erinnert an die in einem der Schering'schen Piperazinpatente erwähnte Reduction einer Dinitrosoverbindung, nämlich des von Schering zuerst dargestellten Dinitrosopiperazins

$$NO{-}N\begin{matrix} \diagup CH_2{-}CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup \end{matrix}N{-}NO$$

mit Natriumamalgam oder Zink bezw. Zinn und Salzsäure, wobei eine Zersetzung in Ammoniak und salzsaures Piperazin stattfindet. Wirken reducirende Mittel (z. B. schweflige Säure) auf Dinitrosophenylpiperazin ein, so wird ebenfalls Piperazin und nebenher ein substituirtes Ammoniak gebildet [1]).

Laut Beschluss des Patentamtes ist das von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zum Patent angemeldete Verfahren zur Darstellung von Piperazin kein selbstständiges und somit diese Firma nicht berechtigt, ohne Erlaubniss der Schering'schen Fabrik Piperazin zu fabriciren und in den Handel zu bringen [2]).

Den vielen für die Gewinnung dieses Körpers bekannt gewordenen Methoden gesellt sich eine neue zu. Die Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering hat das betreffende Verfahren patentirt erhalten [3]): Man lässt auf Aethylenoxamid $C_2H_4(NH)_2C_2O_2$

1) Pharm. Centralh. 1893, 47. 2) ebenda 394. 3) D. R.-P. 66461

Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Natronlauge oder metallisches Natrium einwirken. Die Einwirkung vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2-NH-OC \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-NH-OC \end{array} + H_8 = \begin{array}{l} CH_2-NH-H_2C \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-NH-H_2C \end{array} + 2\,H_2O$$

Glycol $C_2H_4(OH)_2$ und Aethylendiamin $C_2H_4(NH_2)_2$ können unter Wasseraustritt Piperazin bilden. Aber selbst bei hoher Temperatur und unter Anwendung wasserentziehender Mittel gelingt es nicht, erhebliche Mengen Piperazin zu erhalten. Die Umsetzung vollzieht sich dagegen nach einem Patent (D. R.-P. 67811) der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin, wenn man Glycolnatrium auf die Säurederivate des Aethylendiamins unter Erhitzen einwirken lässt:

$$C_2H_4(ONa)_2 + C_2H_4(NH.CO\overset{1}{R})_2 = (C_2H_4NH)_2 + 2\overset{1}{R}COONa.$$

Das Piperazin wird aus dem Reactionsproduct mittels Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure eingedampft und der Rückstand gereinigt [1]).

Tetraäthylammoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_4NOH$, wird als Harnsäure lösendes Mittel empfohlen. Es werden nach Peterson gegen Gicht Gaben von 0,6 bis 1 cc einer 10 %igen Lösung, 3 bis 4 mal täglich innerlich zu nehmen, angewendet; Einspritzungen unter die Haut scheinen weniger erfolgreich zu sein. Die Lösung schmeckt bitter und caustisch und reagirt stark alkalisch. Das Mittel ist ungiftig, während die entsprechende Methylverbindung giftig ist [2]).

k. Cyanverbindungen.

Georg Gregor (s. Jahresber. 1892, 370) gelangte auf Grund eines Vergleiches der einzelnen Methoden der *Blausäurebestimmung im Bittermandelwasser* zu der Schlussfolgerung, dass für die pharmaceutische Praxis nur die Methode des Deutschen Arzneibuches (III), sowie eine von ihm angegebene Modification der Oesterreichischen Pharmakopoeprobe scharfe Resultate gebe. Brauchbar seien ausserdem die Vielhabersche und die Liebigsche Methode ohne Chlornatriumzusatz; die beste und allein zu empfehlende Methode sei jedoch durch die empfindliche Endreaction die Methode des Deutschen Arzneibuches.

Diese abfällige Kritik gab C. Weis [3]) Veranlassung, ebenfalls Untersuchungen anzustellen. Weis prüfte das Verfahren der österreichischen Pharmakopoe (Methode von C. Mohr), dasjenige von Fr. Mohr-Vielhaber (Titration mit Kaliumchromat als Indicator), dasjenige von Liebig (Titration mit Silbernitrat in alkalischer Lösung) und die gewichtsanalytische Methode und fand,

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 205. 2) Rundschau 1893, 1029.
3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1893, 45.

dass jede der geprüften Methoden unter einander ganz vorzüglich stimmende Resultate giebt. Insbesondere bequem und auch in der Hand des wenig Geübten ist die Titration mit Silberlösung in neutraler Flüssigkeit unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator; diese Methode würde vor allen anderen den Vorzug verdienen, wenn nicht Gefahr vorhanden wäre, dass einzelne Handelspräparate durch unreelle Fabrikanten eine Verfälschung durch Zusatz von Salzsäure oder von Chloriden erfahren würden; jedenfalls müsste die zwar nicht schwierige, aber doch etwas umständliche Prüfung auf Chlor vorgeschrieben werden. Die Liebigsche Methode erfordert zwar bedeutend mehr Aufmerksamkeit, giebt aber dem Geübten tadellose Resultate. Die Modification des Deutschen Arzneibuches kann nicht als besonders glücklich bezeichnet werden, da ein zu grosses Missverhältnis zwischen der Menge der vorhandenen Blausäure und dem Titer der Silberlösung, ausgedrückt in Cyanwasserstoff, besteht. Die von der österreichischen Pharmakopoe aufgenommene Methode von Carl Mohr giebt ebenfalls bei einiger Uebung sehr gute Ergebnisse; Bedingung ist, dass die mit Ammoniak versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit sofort titrirt und die Titration bei vollem Tageslicht ausgeführt werde. Die Methode von Volhard wurde nicht in Betracht gezogen, da dieselbe speciell für Cyan nicht bequem ist, ausserdem bei den officinellen, Benzaldehydcyanhydrin enthaltenden Wässern ein brauchbares Resultat überhaupt nicht geben kann. — Aber auch die verschiedenen Methoden geben nahe zusammenfallende Ergebnisse; die grösste Differenz, welche beobachtet wurde, beträgt 0,13 pro Mille. In allen Fällen wurde nach der Methode Mohr-Vielhaber die kleinste Zahl erhalten. Bei Aqua Laurocerasi ergab die Titration mit Kupfersulfat die grösste Zahl, während bei Aqua Amygdalarum nach Liebig allerdings unbedeutend höhere Zahlen erhalten wurden. Worin diese Abweichung begründet ist und ob sie stets auftritt oder nur zufällig bei den benutzten Bittermandelwässern sich zeigte, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Entgegen den Ausführungen von Carl Weis behauptet Gregor [1]) auf Grund der früher von ihm angestellten Versuche und seither wiederholt gemachten Erfahrungen nach wie vor, dass die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches (III) als die beste der bekannten Methoden anzusehen ist, und dass die Methode mittels Kupfersulfat in der von ihm angegebenen Modification vorzuziehen ist.

Die vorstehende Arbeit von Gregor veranlasste C. Weis [2]) zu erneuten umfassenden Versuchen, deren Gesammtergebnis dahin zusammengefasst wird: Die Titration mit Kupfersulfat nach der österreichischen Pharmakopoe giebt gute Resultate, ebenso die Titration nach Liebig und nach Mohr-Vielhaber, die Zahlen

---

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1893, No. 10—12.
2) ebenda No. 16 u. 17.

stimmen gut überein; die Titration nach Volhard kann für pharmaceutische Zwecke nicht in Betracht kommen. Die Modification von Gregor giebt brauchbare Resultate, bietet aber irgend einen erwähnenswerthen Vortheil nicht. Abgesehen davon, dass man nicht schnell nacheinander verschiedene blausäurehaltige Wasser titriren kann, wird noch die Absicht der Pharmakopoe, Rechnungsoperationen möglichst zu vermeiden, illusorisch. — Was noch den Werth der einzelnen Methoden betrifft, so kann keine derselben absolut genaue Resultate liefern. Die gewichtsanalytische Methode wird etwas zu kleine Resultate geben müssen, da das Cyansilber nicht völlig unlöslich ist. Bei der Gregor'schen Modification der Kupfersulfatmethode wird ebenfalls leicht ein etwas zu kleines Resultat erhalten werden, da hier die Gefahr eines Ueberschusses der zu titrirenden Flüssigkeit vorhanden ist. Die übrigen Methoden hingegen müssen etwas zu grosse Zahlen geben, da zum Eintritt der Endreaction ein wenn auch kleiner Ueberschuss der Titerflüssigkeit erforderlich ist. Die Wahrheit muss also in der Mitte liegen.

Quecksilberoxycyanid. In der Literatur sind drei Quecksilberoxycyanide beschrieben:

1. $3Hg(CN)_2.HgO$ mit 82,3 % Quecksilber,
2. $Hg(CN)_2.HgO$ „ 86,3 „ „
3. $Hg(CN)_2.3HgO$ „ 88,8 „ „

Das im Handel befindliche Präparat ist von sehr verschiedener Zusammensetzung. Das meist gelieferte, mit 86,3 % Quecksilbergehalt entspricht nach G. Buchner [1]) der Formel $Hg(CN)_2.HgO$. Es sind aber auch Producte im Handel, welche nur 79,36 % Quecksilber enthalten und reines Quecksilbercyanid sind. — Verfasser fand ferner ein Präparat mit 80 % Hg, also etwa der Zusammensetzung $20Hg(CN_2).HgO$ entsprechend. Es empfiehlt sich daher, bei diesem Präparate den Quecksilbergehalt stets zu controliren.

l. Amidderivate der Kohlensäure (Harn).

Eine *neue Darstellungsmethode der mit tertiären Alkoholradicalen substituirten Harnstoffe* theilt A. Schneegans [2]) mit.

Ein *Esbach'sches Albuminimeter* von verbesserter Form, dessen unterster Theil, wo sich das Eiweisspikrat absetzt, schmäler als der übrige Cylinder ist, hat die Firma Christ. Kob & Co. in Stützerbach i. Th. in den Handel gebracht; wahrscheinlich soll durch diese Anordnung das Erkennen und Ablesen kleiner Mengen von Eiweiss erleichtert werden [3]).

Ueber die *Centrifuge im Dienst der Harnuntersuchung,* sowie *über einige neue Harnuntersuchungsmethoden* berichtete M. Jolles [4]). Die Esbach'sche Methode der quantitativen Eiweiss-Bestimmung führt nach Verf. nicht immer zum Ziel, da die Ab-

---

1) Chem. Ztg. 1893, 1361. 2) Arch. d. Pharm. 231, 675. 3) Pharm. Centralh. 1893, 565. 4) Prag. med. Wochenschr. 1893, No. 4 u. 5.

setzung des Eiweiss zuweilen sehr langsam erfolgt. Es liegt dieses an einer grösseren Zähflüssigkeit („Viscosität“) des Harns, welche auch ohne Eiweiss- und Mucingehalt oft in weiten Grenzen bei normalem Harne schwankt, unabhängig vom specifischen Gewicht, Zuckergehalt u. s. w. Diesen Fehler schaltet auch die Centrifuge nicht aus, welche also die Esbach'sche Methode nicht verbessert oder erleichtert. — Die versuchte Phosphatbestimmung mittels Centrifuge ergab kein so gutes Resultat, wie die Titrirung. — Verf. hebt weiterhin die Fehler der Trommer'schen und Nylander-schen Probe der Zuckerbestimmung hervor und macht verschiedene Ausstellungen auch an der polarimetrischen und Gährungsprobe. Zur quantitativen Bestimmung ist die von Wendriner angegebene Titrirmethode die beste. Sehr gut ist die Phenylhydrazinprobe von Jaksch, welche in der Modification von Hirschl besonders sicher ist. Eine Beschleunigung der stattfindenden Krystallausscheidung kann auch durch die Centrifuge nicht erzielt werden. — Gute Ergebnisse giebt die Centrifuge bei Untersuchung von Sedimenten, Blut, Cylindern, Calciumoxalat, sowie bei der Entscheidung zwischen Hämaturie und Hämoglobinurie. Besonders auffallend ist der Befund hyaliner Cylinder bei sonst normalem Harn und scheinbar gesunden Menschen, den Verfasser auch schon sonst oft erheben konnte. — Für die Feststellung der Tuberkelbacillen im Harn war die Centrifuge nicht von besonderem Werthe, ja die Ketel'sche Methode gab noch bessere Resultate (100 cc Harn werden mit 6 g einer concentrirten Carbolsäurelösung versetzt, das Ganze in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen gut durchgeschüttelt und in ein Spitzglas gegossen, nach 24 Stunden wird der Bodensatz in gewohnter Weise untersucht). Im Ganzen ist die Centrifuge also nur für die Sedimentuntersuchung von Werth; aber auch da ist sie, wo es nicht auf schnelle Ausführung der Untersuchung ankommt, entbehrlich.

Zur *farbenanalytischen Untersuchung der Harnsedimente* dient nach H. Senator[1]) entweder die ältere oder von Ehrlich angegegebene Mischung — 125 cc einer gesättigten Säurefuchsinlösung (mit 20 %igem Alkohol bereitet), 75 cc absoluter Alkohol und dazu allmählich unter Umschütteln 125 cc einer gesättigten wässerigen Methylgrünlösung — oder eine neuerdings von Ehrlich angegebene Mischung, bestehend aus gesättigten Lösungen von G 120—135 cc, Säurefuchsin 80—165 cc, Methylengrün 125 cc, dazu Wasser 300 cc, absoluter Alkohol 200 cc, Glycerin 100 cc. Mit beiden Mischungen erhält man gute Bilder; die letztere hat den Vortheil, dass man die Präparate nicht so lange zu erhitzen braucht. Ein Tropfen des Harnsediments wird auf einem Objectglas oder Deckgläschen ausgebreitet und durch mehrmaliges Durchziehen durch eine Spiritusflamme vorsichtig zur Trockne erhitzt. Hierauf wird ein Tropfen der Färbeflüssigkeit auf dem Objectglas leicht verrieben, oder das Deckglas auf der Flüssigkeit

1) Virch. Arch. Bd. CXXXI. Heft 3.

10—15 Minuten schwimmen gelassen und dann getrocknet. Nach dem Trocknen wird das gefärbte Präparat erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Canadabalsam eingeschlossen. Die so gefertigten Präparate halten sich einige Wochen. Geronnenes Eiweiss erscheint bei dieser Färbung violett, ebenso die hyalinen Cylinder und die Grundsubstanz anderer Cylinder; Hämoglobin und rothe Blutzellen sind orange, die neutrophile Körnung violett, die eosinophile kupferroth, die Kerne der Leucocyten blau oder blaugrün.

K. B. Hofman[1]) bespricht die Anwendungsweise des von Zoth zur quantitativen Bestimmung von Harnstoff, Zucker und Eiweiss angegebenen *Urometers* und die behufs Erzielung brauchbarer Resultate inne zu haltenden Vorsichtsmaassregeln. Was die Genauigkeit des Resultats anbetrifft, so ist die Mengenangabe für Harnstoff und Eiweiss ungefähr auf 1/2 %, die für Zucker auf 0,5 g im Liter verlässlich. — Der Ausdruck „auf 1/2 %" ist, wie E. Salkowski bemerkt, nicht eindeutig, vermuthlich ist damit gemeint 1/2 % der vorhandenen Menge — was freilich eine sehr weitgehende Genauigkeit wäre —; im anderen Falle, wenn sich der Ausdruck 1/2 % auf den Harn bezieht, ist der Apparat für Harnstoff und Eiweiss offenbar unbrauchbar; 1/2 % Eiweiss ist schon an sich äusserst selten im Harn vorhanden.

Ammoniakgehalt des Harns. In Harnen, welche direct in Chloroform aufgefangen wurden, fand E. Schwarz[2]) den Ammoniakgehalt stets erheblich niedriger, als er der gewöhnlichen Angabe nach ist, nämlich schwankend zwischen 0 und 0,4326 g pro Tag, im Mittel 0,155 g, während in der Regel als mittlere Ausscheidung 0,6—0,8 g angegeben wird. Die Bestimmung erfolgte nach der von Wurster angegebenen Methode; in einigen Fällen wurde mit dem gleichen Resultat auch die Schlösing'sche Methode angewendet. In Harn, welcher in der gewöhnlichen Weise gesammelt war, fand Schwarz zwischen 0,227 und 0,948 g. Ein Theil des Ammoniaks des Harns is also nicht präformirt, sondern entsteht erst durch Zersetzungen, welche durch den Chloroformzusatz verhindert werden.

Ueber den *Nachweis von Blut im Harn;* von Ferraro Annibale.[3]) Die Reaction auf Blutfarbstoff mittelst Terpentinöl und Guajaktinctur lässt bei alkalischen Harnen bisweilen im Stich. Den Grund dieser von ihm beoachteten Erscheinungen findet der Verfasser im Vorhandensein von freiem Ammoniak, welches den Oxydationsvorgang verhindert und statt der bekannten Blaufärbung eine grüne bis gelbe Färbung entstehen lässt.

Mit einer von H. Weber[4]) angegebenen Reaction zum *Nachweis von Blut* gelingt es, in weit einfacherer Weise als mit der von Brücke angegebenen Methode die Fehlerquelle der Guajak-

1) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1893, 45. 2) Durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 157. 3) Bollet. Chim. Farm 1893, Heft 1. 4) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 441.

reaction, welche in dem häufigen Gehalt an Eiter liegt, zu vermeiden. Die Untersuchung im Harn wird so vorgenommen, dass ein Reagensglas Harn mit etwas Eisessig versetzt und mit einigen Cubikcentimetern Aether sanft durchgeschüttelt wird. Setzt sich der Aether nicht schnell ab, so genügen einige Tropfen Alkohol zur Erzielung einer durchsichtigen Schicht. Bleibt der Aether farblos, so ist kein Blut vorhanden, färbt er sich rothbraun, so beweist dies die Anwesenheit von Blutfarbstoff. Gelbe und gelbbraune Farbentöne des Aethers können auch durch Gallenfarbstoffe, besonders Hydrobilirubin erzeugt sein und erfordern genaue spectralanalytische Untersuchung oder, weit einfacher, die Guajakterpentinölreaction des Essigsäure-Aetherauszuges.

Eine *verbesserte Chlorbestimmung im Harn* gab Beugnies [1]) an. Zur Entfernung der störenden organischen Stoffe werden einer abgemessenen Harnmenge (100 cc) 5 cc basisch essigsauren Bleies zugesetzt, nach völliger Klärung etwas Kaliumdichromat hinzugefügt, mit Essigsäure versetzt und alsdann mit Silberlösung titrirt.

Ueber den *Nachweis von Chloroform im Harn;* von D. Vitali.[2])

Um die *verschiedenen im Harn vorkommenden Eiweissarten jede für sich nachweisen zu können,* giebt B. Guillaume Gentil[3]) folgendes Verfahren an: Man mischt ein Volum Harn mit einem Volum destillirten Wassers, fügt darauf Essigsäure im Ueberschuss zu; Niederschlag: Nukleo-Albumin. Bei Gegenwart von Nukleïn ist dasselbe durch Zusatz von Bleiacetat zum Harn auszufällen, bevor man weiter geht. 2. Der neutralisirte Harn wird mit gepulvertem Magnesiumsulfat gesättigt (120 g auf 100 cc), reichlich mit Essigsäure versetzt und gekocht; flockiger Niederschlag: Albumin. 3. Der Harn wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, nach einer Stunde filtrirt, alsdann mit einem gleichem Volum kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt; flockiger Niederschlag: Globulin. 4. Der Harn wird mit Kochsalz gesättigt, mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, gekocht und heiss filtrirt; ein beim Erkalten auftretender Niederschlag deutet auf Albumosen. 5. Der Harn muss vollkommen von allen anderen Eiweisskörpern befreit sein und darf sich mit Essigsäure und Ferrocyankalium nicht trüben. Zu 100 cc Harn setzt man 5—10 Tropfen Bleiacetatlösung, filtrirt und fügt 20 cc Essigsäure und einige Tropfen Phosphormolybdänsäure hinzu; weisser Niederschlag: Pepton. Die Anwesenheit desselben bedarf der Bestätigung durch das Tanret'sche (Jodkalium, Sublimat, Essigsäure) Reagens oder die Biuret-Reaction. — Von den Methoden zur quantitativen Bestimmung des Gesammteiweissgehalts hält Verf. die Wägemethode für die beste. Die Methode von Esbach und Zahor (Dichtebestimmung vor und nach der Eiweissfällung, Multiplication der Differenz mit 400 giebt den Procentgehalt) genügen

---

1) Durch Deutsche Med. Ztg. 1893, 78. 2) Aus Bollet. Chim. Pharm. in Pharm. Ztg. 1893, 480. 3) Durch Deutsche Med. Ztg. 1893, 77.

für die Praxis im Allgemeinen. — Von den verschiedenen Verfahren zur gesonderten Bestimmung der einzelnen Eiweisskörper, die recht schwierig und umständlich sind, hat sich dem Verf. dasjenige von Pohl am besten bewährt.

Als *ausserordentlich empfindliches Eiweissreagens* ist das Kaliumferrocyanid bekannt; geringe Niederschläge, die dasselbe im Harn erzeugt hat, empfiehlt Winternitz[1]) noch besonders auf ihre Natur zu prüfen, indem man den Niederschlag mit Millon's Reagens kocht, wobei sofort eine dunkelbraunrothe Färbung auftritt, wenn Eiweiss zugegen ist. Da wo die Eiweissmenge überhaupt so gross ist, dass sie mit Kaliumferrocyanid eine Fällung giebt, wird man durch Prüfung dieses Niederschlages mit Millon's Reagens stets die Gegenwart von Eiweiss unzweideutig feststellen können.

Ueber den *Eiweissnachweis mit Ferrocyankalium und Essigsäure* s. auch die Arbeit von W. Autenrieth unter Toxikologie.

Ueber den *Eiweissnachweis mittels Centrifuge* s. S. 342.

Die von Zouchlos[2]) als besonders geeignet empfohlenen *Eiweissreagentien:* I. eine Mischung von 1 Th. Essigsäure mit 6 Th. einer 1 %igen Sublimatlösung; II. eine Mischung von 100 cc einer 10 %igen Rhodankaliumlösung mit 20 cc Essigsäure; III. eine Mischung von Bernsteinsäure und Rhodankalium in Substanz zu gleichen Theilen — hat A. Ollendorff[3]) mit folgendem Ergebniss nachgeprüft: Reagens I ist wenig empfehlenswerth, da es nicht den erforderlichen Grad der Sicherheit besitzt und ausserdem auch hinsichtlich seiner Empfindlichkeit und bequemen Anwendbarkeit hinter anderen Reagentien zurücksteht. Reagens II ist ein ganz vorzügliches Mittel für Eiweissuntersuchungen: es ist sicher, abgesehen von der Möglichkeit einer Verwechselung des gebildeten Niederschlages mit Propepton; es ist scharf; zeigt noch 0,005 % Eiweiss durch eine schwache Trübung des Harns deutlich an und lässt sich auch bequem anwenden. Reagens III besitzt genügende Sicherheit, ist jedoch weniger empfindlich als II, da es nur 0,007 % nachweist; dagegen ist es, weil es nur aus festen, leicht transportablen Substanzen besteht, sehr bequem anwendbar.

F. Spiegler[4]) hat beobachtet, dass das von ihm empfohlene *Eiweissreagens* (s. Jahresber. 1892, 381) mit der Zeit etwas an Empfindlichkeit verliert und zwar in Folge des Umstandes, dass der Rohrzucker allmählich in Invertzucker übergeht und dieser das Quecksilberchlorid unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür reducirt. Spiegler bereitet deshalb das Reagens unter Zusatz von Glycerin an Stelle des Rohrzuckers in folgender Weise: Hydrarg. bichlor. 8, Acid. tartar. 4, Aqu. destill. 200, Glycerin 20. Es

---

1) Deutsche Med. Ztg.; durch Pharm. Centralh. 1893, 164. 2) Le Progrès med. 1893, No 33. 3) Deutsch. Med. Ztg. 1893, 77. 4) Centralbl. f. klin. Med. 1893, No. 3.

zeigt Eiweiss noch in einer Verdünnung von 1 : 350,000 an und reagirt auch auf Propepton, dagegen nicht auf Pepton. Die Gegenwart von Jodkalium im Harn stört die Reaction, die von Bromkalium nicht. Da Mucin gleichfalls gefällt wird, so muss der Harn stets mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und wenn nöthig, filtrirt werden. Man schichtet dann den Harn vorsichtig auf die im Reagensglase befindliche Lösung und achtet auf den an der Berührungsstelle etwa auftretenden Ring. Die Gegenwart von Mucin soll nicht störend wirken. — E. Salkowski bemerkt hierzu, dass das „Mucin" des Harnes wahrscheinlich nicht Mucin, sondern ein Nucleoalbumin ist.

Nach M. Jolles [1]) ist diese von Spiegler angegebene Methode die beste zum *qualitativen Nachweis von Eiweiss.* Dass der normale Harn, wie vielfach behauptet wird, geringe Spuren Eiweiss enthält, erkennt Jolles nicht an.

Die *Unbrauchbarkeit der Salpetersäure-Alkoholprobe zur Differential-Diagnose zwischen Eiweiss- und Harzsubstanzen im Harn* hat C. Alexander [2]) dargethan.

Diagnostische Bedeutung der Essigsäuretrübung im Harn. Ausser Nucleïn werden auch noch Nucleïnsubstanzen im Harn durch Essigsäure gefällt. M. Kahane [3]) fand, dass solche, durch Essigsäure fällbare Nucleïnsubstanzen sich im Harn nach Vergiftungen durch Kalilauge, Salzsäure, Canthariden finden, ferner auch bei Erysipel, Angina, Pneumonie, Neuritis, Pericarditis, Meliartuberkulose, Meningitis, Morbilli, nicht bei Scharlach.

S. Radomyski [4]) kam zu dem Ergebniss, dass *Harncylinder* im Harn gesunder Menschen nicht vorkommen, dass sich dagegen bei Kranken auch im eiweissfreien Harn häufig Cylinder finden, vorwiegend in Fällen mit Circulationsstörungen (besonders bei Herzfehlern, Arteriosklerose, Darmkatarrhen, organischen Nervenkrankheiten etc.) Die Cylindrurie sei demnach als eine Vorgängerin der Albuminurie zu betrachten; Cylinder bilden sich in der kranken Niere bereits zu einer Zeit, in der Eiweiss noch nicht nachweisbar ist.

Zur *Bestimmung der Extractivstoffe des Harns* bringt man nach Beugnies [5]) in ein Gasmessrohr von 1 cm Querschnitt und 35 cm Länge 21 cc Harn und 7 cc einer Flüssigkeit, bestehend aus Brom. 1 g, Kal. bromat. 10 g, Aqu. dest. ad 100 g. Nach 24 Stunden hat sich ein Niederschlag abgesetzt, dessen Höhe einen Rückschluss auf die im Harn enthaltene Extractivstoffmenge gestattet, und zwar ist E (Menge der E.-Stoffe) = 0,0016 V. n (Gesammtvolum und Volumen des Niederschlages). Die gefällten Stoffe sind Kreatinin, Harnsäure, Hippursäure, Farbstoffe; dieselben werden durch das Brom mehr oder minder verändert. Die

---

1) Prager med. Wochenschr. 1893, No. 4 u. 5. 2) Deutsch. Med. Wochenschr. 1893, 323. 3) Monatsb. f. pract. Dermatologie; durch Pharm. Centralh. 1893, 479. 4) Durch Apoth. Ztg. 1893, 602. 5) Gaz. méd. de Paris 38/91, durch Deutsch. Med. Ztg. 1893, 76.

Methode eignet sich auch zur Harnstoffbestimmung, wenn man sie etwas modificirt, und wird durch eine etwas vereinfachte Hüfner'sche Methode (Zersetzung des U durch unterbromigsaure Natronlauge, Messung des gebildeten N-Gases).

Eine empfindliche Probe für den *Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn* hat H. Rosin [1]) angegeben. Man überschichtet in einem Reagensglase den zu untersuchenden Harn vorsichtig mit einigen (2—3) Cubikcentimetern einer Jodlösung (10 cc der officinellen Jodtinctur zu 100 cc mit Spiritus verdünnt). Sofort oder nach einer Minute tritt an der Grenzschicht zwischen Harn und Jodtinctur ein grasgrüner Ring auf, welcher sich längere Zeit, oft stundenlang hält. Enthält der Harn keinen Gallenfarbstoff, so tritt an der Grenze nur eine einfache Entfärbung des gelben Harnfarbstoffes ein, so dass sich dort ein hellgelber oder fast farbloser Ring bildet.

Ueber das *Vorkommen und den Nachweis von Hämatoporphyrin im Harn* berichtete A. E. Garrod. [2]) Verfasser hatte nicht Gelegenheit, ausgeprägt dunkle Harne zu beobachten, wie sie vielfach beschrieben sind, sondern nur schwach röthlich gefärbte, welche bei der directen spectroskopischen Untersuchung nur eine Andeutung der Hämatoporphyrinstreifen ergaben. Zum Nachweis des Hämatoporphyrins benutzte Garrod entweder das von Salkowski beschriebene Verfahren der Fällung mit alkalischer Chlorbaryumlösung, oder der Harn (150—350 cc) wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, der entstandene Phosphatniederschlag mit Wasser gut gewaschen, dann mit Alkohol, welcher mit Schwefelsäure angesäuert war, übergossen und der Auszug mit Wasser und Chloroform geschüttelt, welches verunreinigende Farbstoffe aufnimmt. Uebrigens versagt dies Verfahren mitunter aus unbekannten Gründen. Die Lösungen des aus dem Harn erhaltenen Hämatoporphyrins hatten die charakteristische rothe Farbe der Hämatoporphyrinlösungen, das Verhalten zu Chloroform war, entsprechend den Angaben von Salkowski, wechselnd; in krystallisirter Form konnte es aus dem Harn nicht erhalten werden. Bei der spectroskopischen Untersuchung stimmten die Absorptionsstreifen mit denen des Hämatoporphyrins aus Blut überein; besonders bemerkenswerth ist das Absorptionsspectrum einer mit Ammoniak und Chlorzink versetzten Lösung, dessen Beschreibung mit der von Hammarsten gegebenen genau übereinstimmt. — Gewöhnlich, aber nicht immer, wurden Spuren von Hämatoporphyrin in normalem Harn gefunden und zwar nur auf dem von Salkowski angegebenen Wege, während das Verfahren der Barytfällung und Bleifällung regelmässig versagte. Der Farbstoff ging beim Schütteln des alkoholischen, alkalisch gemachten Auszuges mit Chloroform in dieses über und dasselbe zeigte das Absorptionsspectrum des alkalischen Hämatoporphyrins, sodass nach Garrod

1) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 106. 2) Durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 195.

an der Existenz des Hämatoporphyrins in diesen normalen Harnen kein Zweifel ist. — Ebenso wie im Harn Gesunder fand sich Hämatoporphyrin auch im Harn der meisten untersuchten Kranken, die an den verschiedensten Affectionen litten. Der Gehalt daran stand in keiner directen Beziehung zu der Schwere des Falles, der Höhe des Fiebers oder der localen Affection. In Fällen von hochgradiger Anämie war kein besonders hoher Gehalt von Hämatoporphyrin zu constatiren, dagegen war er hoch in einigen Fällen von Leberaffection, am höchsten bei einem Manne, der an allgemeiner Anasarka aus unbekannter Ursache litt. Die Verabreichung von Sulfonal hatte (wie bekannt, Salkowski) nicht immer eine Hämatoporphyrinausscheidung zur Folge.

Zur *Bestimmung der Harnsäure im Harn* hat Hopkins [1]) folgende Methode angegeben: Harnsaures Ammon ist in gesättigter Ammoniumchloridlösung völlig unlöslich. Werden daher Lösungen, welche wie der Harn, Urate verschiedener Basen enthalten, mit Ammoniumchlorid gesättigt, so verwandeln sich diese Urate rasch in Ammoniumbiurat und scheiden sich als solches aus. Beim Harn ist diese Ausscheidung in weniger als zwei Stunden beendet. Hopkins löst in 100 cc Harn 30 g fein geriebenes reines Ammoniumchlorid, lässt die Lösung unter öfterem Umrühren 2 Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit gesättigter Ammoniumchloridlösung 2 bis 3 mal aus. Das Salz wird hierauf mit destillirtem Wasser vom Filter in ein Becherglas gespült, durch Kochen mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure zersetzt und die Harnsäure nach dem Abscheiden nach einer der gebräuchlichen Methoden bestimmt. Zwecks volumetrischer Bestimmung mit Kaliumpermanganat wird die Säure mit wenig Natriumbicarbonat in Lösung gebracht, auf 100 cc verdünnt, mit 20 cc reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und die warme Flüssigkeit sofort mit $^{1}/_{20}$-Normal-Permanganatlösung titrirt. Das erste Auftreten einer stehenbleibenden Rosa-Färbung deutet den Endpunct der Titration an. Bei längerem Stehen tritt wieder Entfärbung ein. Der Zusatz concentrirter Schwefelsäure bewirkt die Erwärmung auf die passendste Reactionstemperatur (etwa 60°).

E. Deroide [2]) hat eine kritische Untersuchung über die *verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Harnsäure* ausgeführt. Gegen die von Salkowski angegebene Methode wendet D. ein, dass der Silberniederschlag sehr schwer filtrirbar und die Anwendung des Schwefelwasserstoffes lästig sei; er zieht deshalb die Modification dieser Methode von Ludwig vor, mit welcher er bei Doppel- bezw. drei- und vierfachen Bestimmungen von Harnen vorzüglich übereinstimmende Resultate erhielt; die Differenz war entweder Null oder betrug höchstens 1 mg. Abgewogene und dann gelöste Mengen Harnsäure wurden vollständig wiedergefunden; mit Anwendung der üblichen Correction für die gelöste Harnsäure

1) Chem. News 66, 106. 2) Durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 165.

wird das Resultat aber zu hoch. Verf. zieht nach besonders hierüber angestellten Versuchen eine andere Correction vor, indem er einfach bei jeder Bestimmung 1,90 mg Harnsäure hinzuaddirt. — Das Haykraft-Hermann'sche Titrirverfahren nach vorgängiger Fällung der Harnsäure nach dem Silberverfahren lieferte sowohl beim Harn als auch bei Lösungen von Harnsäure Werthe, welche untereinander vorzüglich übereinstimmten. Bei gleichzeitiger Bestimmung der Harnsäure in Harnen nach der titrimetrischen und gewichtsanalytischen Methode lieferte die erstere constant zu hohe Resultate, und zwar betrug die Differenz zwischen 20 und 59 mg Harnsäure für 100 cc Harn; zu ähnlichen Zahlen war früher Salkowski in Gemeinschaft mit Jolin gelangt. Auch die Angabe Salkowski's, die der Methode zu Grunde liegende Annahme, dass der Silberniederschlag auf 3 Mol. Harnsäure 4 Atome Silber enthalte, sei unzutreffend, bestätigt Deroide, indem er das Verhältniss 3 : 3,60 fand. Während jedoch Salkowski angenommen hat, dass der Silberniederschlag ausser Harnsäure keinen organischen Körper enthält, die Zusammensetzung desselben aber eine wechselnde sei, ist D. der Ansicht, dass diese Differenz auf der gleichzeitigen Fällung von Xanthinbasen bezw. ähnlichen, noch nicht näher bekannten Körpern beruhen könne (gegen welche Annahme sich Salkowski wiederholt ausgesprochen hat hauptsächlich deshalb, weil man thatsächlich ausser der Harnsäure nichts in dem Silberniederschlag findet, abgesehen von Spuren der Xanthinbasen). Deroide vindicirt darnach der Haykraft-Hermann'schen Methode eine gewisse klinische Bedeutung: dieselbe stehe in einem ähnlichen Verhältniss zur Harnsäurebestimmung, wie die Gesammtstickstoffbestimmung zur Bestimmung des eigentlichen Harnstoffes.

Zur *Bestimmung der Harnsäure* verwendet Kreidl[1]) folgende Modification des alten Huppert'schen Verfahrens: Es wird eine $^1/_{30}$ Normal-Jodlösung in Jodkalium und eine dieser Lösung entsprechende $^1/_{30}$ Normal-Thiosulfatlösung hergestellt. Nun lässt man, nachdem man zu der titrirenden Harnsäurelösung einen mässigen Ueberschuss von KOH hinzugefügt hat, einen ziemlich bedeutenden Ueberschuss von Jodlösung aus der Gay-Lussac'schen Bürette zufliessen. Dass genug Jod vorhanden ist, erkennt man an der schwachen Gelbfärbung der Lösung. Nun lässt man $^3/_4$ Stunden stehen und setzt Salzsäure im Ueberschusse hinzu, worauf sich das nicht an die Harnsäure gebundene Jod ausscheidet, welches auf die gewöhnliche Art unter Zusatz von löslicher Stärke mit Thiosulfat zurücktitrirt wird. Es ist wichtig, dass man nach Zusatz von Kalilauge und Jodlösung $^3/_4$ Stunden stehen lässt, denn wenn man sofort Salzsäure zusetzt und titrirt, so findet man die zur Veränderung der Harnsäure nothwendige Jodmenge bedeutend grösser. Bei sofortiger Titration consumirt 1 Mol. $C_5H_4N_4O_3$ 3,5 Atom Jod; nach $^3/_4$ stündiger Einwirkung

1) Monatsh. f. Chem. 1892, Heft 3.

dagegen nur 2,3 Atome Jod. An einigen Beispielen ist die Genauigkeit der Methode genügend erwiesen. — Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass bereits im Jahre 1890 A. Jolles (s. Jahresber. 1890, 303) über die Anwendung des Jods bei der Harnanalyse berichtete. An der Jodabsorption nehmen im normalen Harn Theil: Harnsäure, Harnfarbstoff, namentlich Urobilin, und die Körper der aromatischen Fäulnissproducte, namentlich Phenole: sollte die Kreidl'sche Bestimmungsmethode direct für Harn in Aussicht genommen sein, so würde die Anwesenheit der übrigen genannten Harnbestandtheile ausser Harnstoff, zur Fehlerquelle werden.

Zur *Bestimmung der Harnsäure nach Haycraft* empfiehlt Smidowitsch[1]) nachstehendes Verfahren: 25 cc Harn werden mit 16 cc einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat, 3 cc Salmiakgeist (0,92) und 2 bis 3 cc ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Der Niederschlag muss gallertartig sein; zeigt sich derselbe mehlartig weiss (Chlorsilber bezw. Silberphosphat), so müssen letztere durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak in Lösung gebracht werden. Darauf wird mit Wasser verdünnt und 4 Minuten centrifugirt, die klare Flüssigkeit wird mittelst Pipette abgehoben, der Bodensatz aber mit Wasser aufgerührt und abermals centrifugirt. Dieses Auswaschen wird noch ein drittes Mal vorgenommen. Der Niederschlag wird hierauf in etwa 20 cc 30 %iger Salpetersäure aufgelöst und im Filtrat das Silber mit $N/_{100}$-Rhodanammonium (1 cc — 0,0018 g Harnsäure) nachtitrirt.

Arthaud und Butte haben zur *Bestimmung der Harnsäure* ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf der Unlöslichkeit des harnsauren Kupferoxyduls beruht. Das Reagens wird bereitet durch Zusammenmischen einer Lösung von Kupfersulfat einerseits und Natriumhyposulfit und Seignettesalz andererseits. Das Thiosulfat reducirt das Kupferoxydsalz zu Oxydulsalz, das Seignettesalz dient zur grösseren Haltbarkeit der Lösung. Reine Harnsäurelösungen lassen sich nach Ducuny recht gut mit dieser Lösung titriren, Harn giebt aber um $^1/_8$ grössere Werthe, weshalb D. vorgeschlagen hat, diesem Umstande durch Gehaltsänderung der Kupfersulfatlösung Rechnung zu tragen. — E. J. v. d. Bellen[2]) hat diese Angaben nachgeprüft, aber gefunden, dass eine einwurfsfreie Endreaction sich niemals erzielen lässt. (Geprüft wird das Filtrat vom harnsauren Kupferoxydul gesondert mit Kupferlösung und mit einer alkalischen Harnsäurelösung.) Verf. hat nun die Kupferoxydsalze auf ihre Fähigkeit, Harnsäure zu fällen, geprüft und gefunden, dass dieselbe bei Gegenwart überschüssigen Kupfersalzes quantitativ herausfällt. Der Ueberschuss des Kupfers wird darauf mittels Jodkalium und titrirter Thiosulfatlösung bestimmt. Verf. benutzt $^1/_{50}$ N.-Kupfersulfatlösung und $^1/_{50}$ N.-Thiosulfat. Zur Ausführung werden 20 cc Harnsäurelösung (1:1000) mit 10 cc der Kupfersulfatlösung versetzt erhitzt, nach dem Erkalten

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 574. 2) ebenda 469.

zu der unfiltrirten Flüssigkeit 5 cc 10 %iger Jodkaliumlösung gegeben, darauf das ausgeschiedene Jod bei Gegenwart von Jodzinkstärkelösung titrirt. Theoretisch würde 1 cc der Kupferlösung 0,00336 g Harnsäure entsprechen, weshalb Verf. annimmt, dass es zur Bildung von harnsaurem Kupferoxydul kommt, dann entspricht 1 cc der Kupferlösung 0,00672 g Harnsäure. Beim Versuche, dieses Verfahren auf Harn anzuwenden, gelang es nicht, die Phosphate in befriedigender Weise zu entfernen; Verf. will diese Methode denn auch nur auf reine Harnsäurelösungen angewendet wissen, wo sie die Wägungen der Harnsäure nach den Methoden von Salkowski und Ludwig ersetzen kann.

Zur *Bestimmung der Harnsäure* giebt Arthaud [1]) eine Modification der Methode von Arthaud und Butte, nach welcher die Bestimmung mit Hülfe von Kupferhyposulfit ausgeführt wird. 100 g Harn werden behufs Präcipitirung der Phosphate und Lösung der gefällten Harnsäure mit Natriumcarbonat in der Wärme versetzt. Man filtrirt und nimmt die Bestimmung mit 50 cc der filtrirten Flüssigkeit vor. Anderseits bereitet man sich zur Herstellung von Kupferhyposulfidlösung folgende beiden haltbaren Flüssigkeiten: 1. Lösung A: Kupfersulfat 14,84 g, Wasser 1,000 g, Weinsteinsäure Spuren. 2. Lösung B: Natriumhyposulfit 80 g, Seignettesalz 160 g, Wasser 1 g, Carbolsäure 9,5. Die Weinsäure der Lösung A ist dazu bestimmt, das Kupfersulfat vollkommen zu lösen; die Carbolsäure der Lösung B dient zur Conservirung der letzteren. — Zur Bestimmung der Harnsäure mischt man 2 Theile der Lösung A mit 8 Theilen der Lösung B und erhält so ex tempore eine titrirte Lösung von Kupfersalz, von der 10 cc 2 Centigr. Harnsäure als unlösliches Kupferurat fällen, da 1,484 g Kupfersulfat wenigstens 1 g Harnsäure fällt. Behufs Ausfällung der Harnsäure giebt man zu 50 cc des wie oben angegeben mit Natriumcarbonat behandelten Harns mit Hülfe einer graduirten Bürette tropfenweise die Kupferlösung bis zur vollständigen Ausfällung der Harnsäure. Einen Ueberschuss von Kupfer erkennt man an der Bildung von gelbem xanthogensaurem Kupfer, wenn man einige Tropfen der vom Kupferurate abfiltrirten Flüssigkeit in eine 10 %ige Lösung von xanthogensaurem Natrium fallen lässt. Sollte zu viel Kupferlösung verwendet worden sein, so ist der Versuch zu wiederholen.

Zur *Kenntniss der Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harn* lieferte Rüdel [2]) einen Beitrag. Derselbe beobachtete, dass der Harnstoff nicht nur in wässeriger Lösung, sondern auch im Harn im Stande ist, Harnsäure wie harnsaure Salze zu lösen, welche Beobachtung insofern von Bedeutung ist, als die Lösungsweise der Harnsäure im Harn, sowie die Ursache ihres Ausfallens keineswegs klar gelegt sind. Zwar kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Ausfallen der Harnsäure als solche oder als saures Salz beim Erkalten des Harns von

1) Progrès méd. 1893, Sept.; durch Apoth. Ztg. 1893, 531 u. 614.
2) Arch. f. exp. Path. u. Anat.; durch Deutsch. Med. Ztg. 1895, 137.

ihrem Verhältniss zum Natriumphosphat des Harns abhängig ist, indem beim Herabgehen der Temperatur die Phosphorsäure sich eines Theiles des die Harnsäure lösenden Natrons bemächtigt, doch zeigt die Erfahrung, dass Harne, welche weder reicher an Harnsäure sind, noch eine stärkere saure Reaction als andere besitzen, dennoch die Harnsäure rascher ausfallen lassen, ohne dass sich hierfür ein Grund auffinden liess. — Einschlägige Versuche ergaben, dass ein Liter 2 %iger Harnstofflösung im Mittel 0,529 g Harnsäure lösen. Da der menschliche Harn durchschnittlich etwa 2 % Harnstoff und bei gemischter Kost etwa täglich 0,8—1 g Harnsäure enthält, so ist bei einer Harnmenge von 1500—2000 cc der Harnstoff desselben allein im Stande, die Lösung fast der gesammten Harnsäure zu bewirken. Einen Theil der in 2 %iger Harnstofflösung gelösten Harnsäure kann man durch Säurezusatz (Salzsäure) zur Abscheidung bringen. Ein beträchtlicher Theil bleibt in Lösung und dieser Antheil nimmt an Grösse zu, sobald der Säurezusatz das Optimum überschreitet, indem offenbar die überschüssige Säure einen Theil der Harnsäure wieder löst. Bei steigendem Säurezusatz verringert sich das Vermögen des Harnstoffs, die Harnsäure in Lösung zu halten, und verschwindet schliesslich ganz. Dies geschieht aber erst bei einem Säuregehalte, bei welchem die Säure ihrerseits allein einen beträchtlichen Theil der Harnsäure löst. — Aus Lösungen von Harnsäure in Harnstoff, in denen der Harnstoffgehalt 6 % erreicht oder überschreitet, fällt beim Ansäuern statt der Harnsäure ein flockiger Niederschlag aus. Derselbe besteht aus einer Verbindung gleicher Moleküle Harnsäure, Harnstoff und Wasser. Noch eine zweite Verbindung (1 Mol. Harnsäure, 2 Mol. Harnstoff und 4 Mol. Wasser) lässt sich darstellen. Wahrscheinlich kommt die Bildung des harnsauren Harnstoffes auch im Harn von Menschen vor.

Bei den *Methoden zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure,* in der dieselbe durch Salzsäure gefällt wird, hat sich von jeher der Uebelstand bemerkbar gemacht, dass etwa vorhandenes Xanthin gleichzeitig mit der Harnsäure ausfällt. Um in einem Gemisch von Harnsäure und Xanthin das letztere nachzuweisen, erwärmt man das Gemisch mit concentrirter Salpetersäure, bis die Gasentwickelung aufgehört hat. Dadurch wird die Harnsäure oxydirt, während Xanthin unverändert bleibt. Die saure Lösung wird mit Ammoniak im geringen Ueberschuss versetzt, nach kurzer Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, mit Essigsäure angesäuert und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Auf diese Weise war es noch möglich, 5 mg Xanthin neben 1 g Harnsäure nachzuweisen. Bei den quantitativen Bestimmungen wurde das Xanthin bis auf 6 bis 7 mg wiedergefunden. [1])

Die grosse *Anwendbarkeit der Harnstoffbestimmungsmethode von K. A. H. Mörner und J. Sjöqvist* hat E. Bödtker [2]) durch

1)) Durch Pharm. Centralb. 1893, 648. 2) Zeitschr. f. physiol. Chem. XVII, 140.

seine Versuche endgültig bewiesen; für die Ausführung der Methode empfiehlt er folgendes Verfahren, das im wesentlichen mit der Vorschrift von Mörner und Sjöqvist übereinstimmt: 2,5 cc Harn werden in einem Kölbchen mit 2,5 cc einer Barytlösung versetzt, welche in einem Liter 50,0 Barythydrat und 350,0 Baryumchlorid enthält. Der Mischung werden 75 cc eines Gemisches von 1 Theil Aether und 2 Theilen 90 %ig. Alkohol zugesetzt. Das Gefäss wird verschlossen, geschüttelt und bis zum folgenden Tage hingestellt. Alsdann wird in eine Porcellanschale filtrirt und der Niederschlag mit etwa 50 cc der Aether-Alkoholmischung gewaschen. Der Aether-Alkohol wird jetzt auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 50—60° verjagt, bis das Volum etwa 20 cc beträgt. Besass der ursprüngliche Harn ein hohes specifisches Gewicht, so ist während des Einengens ein Zusatz von etwa einem halben Gramm Magnesiumoxyd rathsam. Die eingedampfte Flüssigkeit wird jetzt mit 10 cc conc. Schwefelsäure vorsichtig versetzt und das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt. Wenn das Volum nicht mehr abnimmt, wird die Flüssigkeit in den Aufschliesskolben gegossen, und die Schale mit destillirtem Wasser nachgespült. Das Aufschliessen gelingt durch Erhitzen auf einem Drahtnetz ohne Zusatz von Quecksilber und ohne gewaltsames Stossen in ein paar Stunden. Schliesslich wird in bekannter Weise mit überschüssiger Natronlauge destillirt und das gefundene Ammoniak auf Stickstoff umgerechnet. Die gefundenen Procente Stickstoff mit 2,14 multiplicirt, geben dann den Harnstoff in Procenten an.

Zum Zweck der *Zersetzung des Harnstoffes im Harn mittelst Natriumhypobromit oder -hypochlorit* und zum Aufsammeln und Messen des entwickelten Stickstoffs hat W. Colquhoun[1]) den Apparat von Russel und West in folgender Weise verbessert. Eine an ihrem oberen Ende durch einen Glashahn verschliessbare, in $^1/_{10}$ cc getheilte Glasbürette besitzt neben ihrem unteren Ausfluss zwei seitliche Ansätze, von denen der eine mit einem Reservoir für das Natriumhypochlorit in fester Verbindung steht. An den anderen Stutzen ist mit einem Kautschukschlauch ein Wassergefäss angeschlossen, das zugleich als Niveaukugel dient. Die gerade Fortsetzung nach unten bildet das Zersetzungsgefäss; dieses ist eine durch zwei Glashähne abgeschlossene Kugel von 6 cc Inhalt, die zur Aufnahme des zu untersuchenden Harns dient. Die Einführung des Harns geschieht mit einer an ihrem Ausflussende kurz umgebogenen in $^1/_{100}$ cc getheilten Pipette, nachdem man den die Zersetzungskugel nach oben hin abschliessenden Hahn entfernt hat.

Die *Bestimmung des Harnstoffs im Harn* wird in der Regel in der Weise ausgeführt, dass man mittels Hypobromitlösung den Gesammtstickstoff des Harns bestimmt und durch Multiplication des gefundenen Werthes mit einem constanten Factor den Harn-

1) Chem. News 1893, 123; durch Pharm. Ztg. 1893, 459.

stoff berechnet. G. Sander[1]) macht darauf aufmerksam, dass diese Methode keine genauen Resultate liefern kann, da der Harn ausser Harnstoff und Harnsäure auch noch Leukomaïne enthält, die das Resultat beeinflussen. Das Verhältniss der Leukomaïne zum Harnstoff ist nicht constant, sondern wechselt je nach der Function des Organismus, so dass eine gleiche Menge an Gesammtstickstoff an mehreren Tagen einen Schluss auf den Gesundheitszustand nicht gestattet. Sander räth deshalb, das Resultat der Harnstoffbestimmung nicht in absoluten Zahlen, sondern als Verhältniss von Gesammtstickstoffmenge zum Stickstoff des Harnstoffs auszudrücken. — Zur Ausführung der Analyse wird die von Poehl[2]) angegebene Methode empfohlen: In 100 cc eiweissfreiem Harn wird mittels NaOBr der Gesammtstickstoff bestimmt. Aus weiteren 100 cc fällt man durch Zusatz von 25 cc Salzsäure (1,134), 15 cc Wasser und 10 cc Phosphorwolframsäure (10 %) die Leukomaïne, in einem Theile des Filtrates bestimmt man gleichfalls den Stickstoff und berechnet ihn auf 100 cc, wobei zu berücksichtigen ist, dass sich das Filtrat zum Harn wie 1,5 : 1 verhält. Das Verhältniss des Gesammtstickstoffs zum Harnstoff ist im Allgemeinen wie 100 : 85 bis 100 : 95: durch pathologische Verhältnisse wird es bedeutend geändert. Da der Harn zu verschiedenen Tageszeiten nicht immer dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, so ist es nothwendig, den ganzen Harn von 24 Stunden zu mischen und zur Analyse zu benutzen.

Ein Körper, der dem Arzte wichtige Aufschlüsse über den Gesundheitszustand des Organismus liefern kann, ist das Indican, dessen Menge im Harn durch eitrige Processe im Körper wesentlich erhöht wird. Zur ungefähren *Bestimmung des Indicans im Harn* versetzt man nach G. Sander[1]) 4 cc mit 2 cc Salzsäure (1,171) und 1/4 cc Chloroform, alsdann fügt man tropfenweise eine filtrirte Chlorkalklösung (5 %) unter fortwährendem Umschwenken hinzu, bis die Blaufärbung verschwindet; normaler Harn gebraucht 6—8 Tropfen, 12—20 Tropfen haben pathalogische Bedeutung, 40—80 Tropfen lassen auf grössere eitrige Geschwüre schliessen.

Um eine für klinische Zwecke genügend genaue *Mengenbestimmung des Indicans im Harn* vorzunehmen, modificirte Keilmann[3]) die qualitative Reaction von Salkowski und Stockvis und verfährt in folgender Weise: Mischt man eine bestimmte Menge Harn mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure, setzt einige Tropfen einer 5 %igen Chlorkalklösung hinzu, so wird durch Oxydation Indigoblau gebildet. Dieser Farbstoff wird beim Schütteln mit zugesetztem Chloroform von diesem aufgenommen. Die Blaufärbung nimmt bei fortschreitender Oxydation, das heisst mit jedem Tropfen der Chlorkalklösung zu, bis die Oxydation des vorhandenen Chromogens eine vollkommene ist, dann zerstört ein Ueberschuss der oxydirenden Lösung die blaue Farbe. Die

1) Journ der Pharm. von Elsass-Lothringen 1893, 325. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1893 No. 36. 3) Therap. Blätter 1893, 205.

Intensität der Blaufärbung als Maassstab zu benützen, ist nicht möglich, da sich dieselbe nur bis zu einem gewissen Grade beurtheilen lässt, und eine Reihe störender Momente vorhanden sind. Dagegen lässt die Entfärbung sich genau bestimmen, um darin eine genügend scharfe Grenze zu finden. Beginnt die Entfärbung sich zu zeigen, so genügen auch wenige Tropfen, um das Chloroform völlig farblos werden zu lassen. Die Zahl der Tropfen also, die von der Chlorkalklösung aus einer gewöhnlichen Tropfflasche zugesetzt werden müssen, um die Blaufärbung und die unmittelbar sich daran schliessende Entfärbung zu erzielen, können als Maass der vorhandenen Indicanmenge dienen, da diese Zahl um so grösser sein muss, je mehr Indican vorhanden ist. Bei wiederholten Untersuchungen desselben Harns, auch durch verschiedene Personen ergab sich stets das gleiche Resultat, denn höchstens 1 bis 3 Tropfen bezeichneten die Differenzen, die der verschiedenen individuellen Beobachtung entsprechen konnten. Für vergleichende Messungen muss natürlich die Harnmenge stets die gleiche sein. Verfasser mischt stets 3 cc Harn mit 3 cc Salzsäure, setzt dann 5 %ige Chlorkalklösung tropfenweise zu und schüttelt nach jedem Tropfen sanft. Die letztere Lösung muss möglichst frisch bereitet sein. Etwa 4 bis 7 Tropfen entfärben den gebildeten Indigo unter diesen Bedingungen im normalen Harn. Ein Werth von 10 und mehr hat pathologische Bedeutung, und ein subcutaner Abscess von Hühnereigrösse steigert den Werth bis 20 und 30. In noch anderen Fällen sind bis 60 und 80 Tropfen nöthig, um die Flüssigkeit blau zu färben und wieder zu entfärben.

Ueber den *Nachweis von Nitriten im Harn* berichtet A. Jolles.[1]) Die Nitrite entstehen zuweilen in durch saure Gährung getrübten Harnen; warum nicht in jedem in saure Gährung übergegangenen salpetersäurehaltigen Harn Nitrite auftreten, ist nicht bekannt. Der Nachweis von Nitriten mittels Jodkaliumstärkelösung und Schwefelsäure besitzt für Harn nicht genügende Empfindlichkeit, weil sowohl normale wie auch pathologische Harnbestandtheile Jod absorbiren. Zum qualitativen Nachweis von Nitriten im Harn sind geeignet: 1. die Probe mit Sulfanilsäure und schwefelsaurem α-Naphthylamin (unterste Grenze bei 0,000032 g N_2O_3 in 100 cc Harn), 2. die sog. Schäffer'sche Probe, bestehend in Zusatz von Kaliumferrocyanid und Essigsäure (unterste Grenze bei 0,000045 g in 100 cc). Zur annähernden quantitativen Bestimmung ist nur die colorimetrische Bestimmung nach Trommsdorff (mittels Zinkjodidstärkelösung) verwendbar; nur muss der Harn entfärbt sein und die Bestimmung rasch durchgeführt werden. Die Methode von Deventer (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 26, S. 589) ist nach A. Jolles nicht zu empfehlen.

Kisch[2]) weist darauf hin, dass die *Bildung der Oxalsäure im Harn* eine Erscheinung bei Diabetes sei. Fürbringer[2]) er-

1) Wiener med. Blätter 1893, 561. 2) Med.-chir. Rundschau 1893, 741.

wähnt dazu, dass aus dem Sediment allein eine Schlussfolgerung auf die Gesammtmenge der Oxalsäure nicht geschlossen werden kann, weil Oxalsäure in Lösungen von phosphorsaurem Natrium löslich ist, und die Anwesenheit des letzteren Salzes im Harn ein Ausfallen der Oxalsäure verzögern würde.

Ueber die *maassanalytische Bestimmung der Phenole im Harn* hat A. Kossler[1]) Versuche angestellt. p-Cresol kann nach der Koppeschaar'schen Methode bestimmt werden, wenn man einen grossen Ueberschuss von Bromlösung bei 60° auf die Cresollösung einwirken lässt und den Ueberschuss des Broms in der Kälte zurücktitrirt. Die Versuche Phenol in derselben Weise zu bestimmen, führten zu einem negativen Resultate. Nach der Messinger-Vortmann'schen Methode werden gute Resultate erzielt, wenn man beim Phenol (auf 1 Mol.) etwas über 3 Mol. unterjodigsaures Natrium und etwas über 3 Atome freies Jod, bei p-Cresol auf 1 Mol. mehr als 7 Mol. Hypojodid und etwa 10 Atome freies Jod anwendet. Da bei beiden Phenolen auf je 1 Mol. 6 Atome Jod in Reaction treten, so lässt sich mit Hülfe dieser Methode auch die Bestimmung eines Gemenges von Phenol und Cresol ausführen, natürlich ohne dass man Aufschluss über die wechselseitigen Mengen derselben erhalten kann.

A. Kossler und E. Penny[2]) haben weiterhin untersucht, in wie weit sich zur maassanalytischen Bestimmung der Phenole angegebene Methoden auf die Bestimmung der Harnphenole anwenden lassen — und gelangten durch ihre Versuche dazu, für die *quantitative Bestimmung der Phenole im Harn* folgendes Verfahren vorzuschlagen: Etwa 500 cc Harn werden bei schwach alkal. Reaction auf etwa 100 cc eingedampft, und der so concentrirte Harn mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wird mit Calciumcarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaction versetzt und abermals destillirt. Letzteres Destillat wird dann mit $^1/_{10}$ N. Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und heiss mit $^1/_{10}$ Jodlösung (15—25 cc mehr als vorher $^1/_{10}$ N. Natronlauge) versetzt und umgeschüttelt. Nach dem Erkalten wird angesäuert und das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt. Das im Destillate gebundene Jod repräsentirt das von den Phenolen zur Bildung der Trijodsubstitutionsderivate verbrauchte Jod.

Guérin u. Thorion[1]) machen darauf aufmerksam, dass bei *Phosphorsäurebestimmung im Harn* als phosphors. Ammonium-Magnesium (an Stelle der üblichen Titration mit Uranacetat) die Harnsäure störend ist. Letztere bildet ein schwer lösliches Ammonium-Magnesiumsalz. Um diesen Fehler zu eliminiren, ist es nothwendig, das durch Glühen des Niederschlages erhaltene Magnesiumpyrophosphat zu lösen und von neuem zu fällen. Durch

---

1) durch Pharm. Centralh. 1893, 238. 2) Zeitschr. f. phys. Chem. XVII, 117. 3) Journ. de pharm. et de chim.

Harnsäure gefälltes Magnesiumoxyd bleibt hierbei in Lösung. (Ausserdem muss das Calcium des Harns zuvor beseitigt sein. B.)

Entgegen der landläufigen Ansicht, dass die beim Kochen des Harns ausfallenden, in einer Spur Essigsäure sich lösenden Stoffe stets *Phosphate* sind, führt Beugnies [1]) den Nachweis, dass es sich häufig um Beimengung von Globulin-Albumin handelt. Dasselbe kann mittels des Esbach'schen Reagens, welches Phosphate nicht fällt, leicht von den letzteren getrennt werden.

Nach Mittheilung von M. Jolles [2]) hat derselbe versucht, ähnlich der Eiweissbestimmung nach Esbach, die *Phosphorsäure im Harn* auf folgende Weise zu bestimmen. 10 cc Harn wurden mit 5 cc Magnesiamixtur versetzt und die Menge des nach einer gewissen Zeit abgesetzten krystallinischen Niederschlages an einem mit empirischer Skala versehenen Probirglas, dem Phosphatometer, abgelesen. Durch Controlversuche (Titration mit Uranlösung) fand Jolles jedoch, dass diese Methode der Phosphorsäurebestimmung im Harn ganz unzuverlässig ist. Auch die Versuche, durch Verwendung der Centrifuge die Niederschläge gleichmässiger zum Absitzen zu bringen, haben keinen besseren Erfolg gehabt. — Unter demselben Namen Phosphatometer hat kürzlich G. Gentil in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. einen auf demselben Princip beruhenden Apparat für die Praxis empfohlen [2]).

Nach der Methode von E. Ludwig wird *Quecksilber aus dem Harne* durch Zinkpulver ausgefällt. Es ist jedoch nach St. Bondzynski [3]) hierbei zu beachten, dass das käufliche Zinkpulver Cadmium enthält. Man muss daher den erhaltenen Metallspiegel zur Controlle mit Jod prüfen. — Am besten ist es, statt des Zinks Kupferpulver oder Kupferblech bezw. Kupferspäne zu verwenden.

Einfache *Methoden der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn* giebt T. Bogomolow [4]) an: 1. Mittels des Spektroskops. Man setzt tropfenweise zu einer abgewogenen Harnportion so lange $^1/_{100}$ N.-Alkalilösung zu, bis Lackmuspapier neutrale Reaction giebt, und fügt alsdann mit grösster Vorsicht Alkali bis zur Grünfärbung hinzu; das Spektroskop zeigt nunmehr den Absorptionsstreifen des alkalischen Urobilins. — 2. Ohne Spektroskop. Man setzt zum Harn solange Alkali hinzu, bis die Acidität stark abnimmt, und fügt alsdann Chloroform hinzu. Ist der neutrale Punct erreicht, so setzt man einige Tropfen Kupfersulfat- oder Zinkchloridlösung hinzu, worauf Rothfärbung erfolgt. Man wiederholt jetzt den Versuch bis zur neutralen Reaction, filtrirt ab, versetzt mit Alkali bis zur Grünfärbung und berechnet, wieviel Alkali verbraucht worden ist, um die neutrale Reaction in die alkalische überzuführen. Die erhaltene Zahl mit 0,00063 multiplicirt, giebt den Urobilingehalt im gegebenen Harnquantum.

Werden 10 cc Harn angesäuert und mit Aether oder Chloro-

1) Durch Deutsch. Med.-Ztg. 1893, 78. 2) durch Pharm. Centralh. 1893, 159. 3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 302. 4) durch Deutsch. med. Ztg. 1893, 78.

form extrahirt, wird darauf der Verdampfungsrückstand mit Ammoniak aufgenommen und mit einigen Tropfen verdünnter Zinkchloridlösung versetzt, so entsteht nach Grimm[1]) bei *Anwesenheit von Urobilin* eine lebhafte grasgrüne Fluorescenz. Bleibt dieselbe bis zu einer Verdünnung durch Wasser auf 80 cc sichtbar, so ergiebt sich als Vergleichswerth für den Urobilingehalt dieses Harns 80 (Verdünnungswasser) zu 10 (Urinmenge) = 8.

Zur *quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn* empfiehlt A. Studensky[2]) eine Methode, welche auf Ausschüttelung des Urobilins durch Chloroform bei Gegenwart von Kupfersulfat und Ammoniumsulfat und colorimetrische Vergleichung der gefärbten Chloroformurobilinlösung mit Urobilinlösungen bekannten Gehaltes beruht. Zu einem bestimmten Volum Harn (z. B. 20 cc) wird $^1/_{10}$ Vol. kalt gesättigter Kupfersulfatlösung, dann kryst. Ammoniumsulfat bis zur Sättigung, und endlich eine gemessene Menge Chloroform (z. B. 10 cc) gefügt. Das Gemisch wird einige Minuten lang geschüttelt und, sobald sich eine Schicht kupferroth gefärbten, wenn auch nicht des gesammten Chloroforms abgesetzt hat, wird ein Theil desselben mit Hülfe eines Scheidetrichters in ein Reagensglas abgegossen und mit chloroformiger Urobilinlösung von bekanntem Procentgehalt verglichen. Die Skala der Chloroform-Urobilinlösungen kann man auf verschiedene Weise herstellen. Damit aber die Lösungen dieselbe Farbennüance haben, wie die in der beschriebenen Weise gewonnenen Chloroformextracte aus urobilinhaltigem Harn, schüttelte Verf. eine grosse Menge stark urobilinhaltigen Harns mit Kupfersulfat, Ammoniumsulfat und Chloroform aus und bestimmte dann in der erhaltenen Chloroformlösung den Procentgehalt des Urobilins, indem er ein gemessenes Volum derselben abdampfte, den Rückstand mit Aether auswusch, bei 90—100° C. trocknete und wog. Aus dem Rest der Lösung wurde dann durch successive Verdünnung eine ganze Reihe Lösungen von verschiedenem Procentgehalt hergestellt. Die Reagensgläschen mit diesen Lösungen, welche mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung überschüttet waren, wurden sorgfältig verkorkt an einem dunklen Orte aufbewahrt, ohne dass sie sich im Verlauf von wenigstens 2 Monaten veränderten. — Controlversuche gaben recht befriedigende Resultate.

Ueber das *Vorkommen des Urobilins im Harn von Gesunden und Kranken* von S. Mathias[3]). Das im Harn ausgeschiedene Urobilin ist als das Endproduct zerfallener, rother Blutkörperchen anzusehen. Jaffé hat ferner nachgewiesen, dass das Urobilin kein zufälliger oder durch pathologische Vorgänge im Körper erzeugter, sondern ein constanter Harnbestandtheil sei. Das spektroskopische Verhalten des Urobilins (Absorptionsstreifen zwischen den Linien b und F) erleidet durch die Anwesenheit von absorbirenden

---

1) Virch. Arch. 132, 2. 2) St. Petersb. med. Wochenschr. 1893, 283; durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 501. 3) Durch. Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1893, Bd. XVII, 252).

Stoffen im Harn, und wenn das Urobilin in nicht genügend concentrirter Lösung sich befindet, vielfache Schwankungen. — Mathias hat weitere Untersuchungen mit dem Urobilin angestellt, deren Ergebniss sich dahin zusammenfassen lässt: Das Urobilin ist an die Urate gebunden und nach Fällung und Isolirung der letzteren in deren Lösung aus dem Harn von Gesunden und Kranken auch in solch geringen Mengen nachzuweisen, wie sie sich durch die bisherigen Methoden nicht nachweisen liessen.

Ueber *Rosafarbstoffe im Harn* berichtet Beugnies [1]): Der eine derselben steht dem Heller'schen und dem Hoppe-Seyler'schen offenbar sehr nahe, unterscheidet sich aber durch seine Unlöslichkeit in kochendem Alkohol und durch negatives Verhalten gegen Baryumchlorid von dem ersteren, durch Unlöslichkeit in Chloroform von dem letzteren. Der andere Farbstoff scheint identisch mit dem Nencki-Sieber'schen Uroroseïn zu sein.

Einen *Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen (Uroroseïn, Harnrosa)* lieferte H. Rosin [2]).

Den *relativ klinischen Werth verschiedener Reactionen auf Zucker im Harn* hat F. D. Beane [3]) festzustellen gesucht. Das Ergebniss seiner ausführlich mitgetheilten Beobachtungen kann dahin zusammengefasst werden, dass die Ultzmann'sche Methode mit der Bond'schen Modification, welche 0,025 % Glykose im Harn erkennen lässt, im Allgemeinen die zweckmässigste sei: Man setzt zu 15—25 cc Harn 1 g salzsauren Phenylhydrazins und 2 g Natriumacetats, erhitzt bis zum Sieden eine halbe Minute lang und lässt nöthigenfalls 24 Stunden sedimentiren; bei 200—300-facher Vergrösserung findet man dann die Glykoseverbindung in Krystallform in Garben, Nadeln, Sternen.

In pathologischen wie normalen Harnen erhielt C. Kistermann [4]) in zahlreichen Fällen mit *Nylander'schem Reagens* eine unzweifelhaft positive Reaction, obwohl Traubenzucker ausgeschlossen werden konnte. Bei den pathologischen Harnen lag, von zwei Fällen abgesehen, das spec. Gewicht des Harns zwischen 1020 und 1030. Verf. hält eine positive Reaction mit Nylander-schem Reagens nicht für Zucker beweisend; der Werth dieser Probe liegt vielmehr darin, dass der negative Ausfall Zucker ausschliessen lässt. Was den Eintritt der Reaction bei Abwesenheit von Zucker betrifft, so hängt er möglicherweise von der Anwesenheit von Glykuronsäure ab, wenigstens wurde in einem nach Kamphergebrauch entleerten Harn eine sehr starke Reaction erhalten. — Die *Phenylhydrazinprobe* findet Verf. für eine kleine Menge Zucker nicht entscheidend, dagegen zeigte der beim Erhitzen des Harns mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entstehende Niederschlag sowohl makroskopisch als mikroskopisch ein ganz verschiedenes Verhalten, wenn 5fach verdünnter

1) Durch Deutsch. Med.-Ztg. 1893, 78. 2) ebenda 51. 3) New-York med. Journ. 1893. Jan.; durch Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1893, 253. 4) durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893.

Harn einerseits und ein ebensolcher mit 0,01 % Zuckerzusatz angewendet wurde. Verf. empfiehlt demnach, zweifelhafte Harne 5fach zu verdünnen und damit die Probe anzustellen.

Frank[1]) hält die *Phenylhydrazinprobe zum Nachweis des Zuckers* auf Grund seiner Versuche für sehr brauchbar; nothwendig ist es jedoch, das salzsaure Phenylhydrazin von Zeit zu Zeit frisch herzustellen. Ein brauchbares Präparat erhält man nach Fischer's Angabe, wenn man die ammoniakfreie Basis in 10 Th. Alkohol löst, mit concentrirter Salzsäure neutralisirt und die abfiltrirte Krystallmasse nach dem Waschen mit Alkohol und Aether im Wasserbade trocknet. Die Probe würde dann am besten so anzustellen sein, dass man 5 cc des zu untersuchenden Harnes mit 5 cc Wasser verdünnt, nach Zusatz von 0,5 g salzsauren Phenylhydrazins und 1 g Natriumacetat das Reagensglas in ein kochendes Wasserbad stellt, nach 20 Minuten langem Kochen herausnimmt und 3—4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt. Sodann bringt man mit der Pipette eine Spur des entstandenen Niederschlages auf den Objektträger und legt das Deckglas vorsichtig auf, weil sonst die Nadeln leicht zerdrückt werden. Enthält der Harn nicht weniger als 0,1 % Zucker, so wird man sich stets von dem Vorhandensein der typischen Glykosazonkrystalle, deren Aussehen Verfasser durch beigegebene Skizzen verdeutlicht, überzeugen. Frank glaubt nur diejenigen Krystallisationsproducte als im Sinne der Probe beweisend ansehen zu dürfen, die sich genau so verhalten, wie die aus reiner Zuckerlösung auskrystallisirten Glykosazonnadeln; was sich sonst noch in den Proben befindet, seien es Oeltröpfchen, amorphe Plättchen und Körner, Stechapfelformen, kleine aus ziemlich dicken Nadeln bestehende Rosetten und Büschel, ist nicht als beweisend zu verwerthen. In reiner Zuckerlösung ist noch bei 0,025 % Gehalt der Zucker als Glykosazon nachzuweisen; im Harn allenfalls bis zu 0,05 %, sicher nur bis zu 0,1 %.

Ueber *quantitative und qualitative Zuckerbestimmungen mittels Phenylhydrazin* theilt E. Laves[2]) Nachfolgendes mit. Nachdem eine Reihe von Versuchen ergeben hatte, dass die von v. Jacksch vorgeschlagene Methode zum qualitativen Nachweis von Glykose im Harn mit Hülfe von Phenylhydrazin durchaus nicht quantitativ verläuft, sondern dass sich die Reaction immer nur auf einen Theil des vorhandenen Zuckers erstreckt, andererseits aber auch die Löslichkeit des Osazon's, das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Zucker sich bildet, ermittelt war, gelangte Verfasser auf Grund der hierbei gesammelten Erfahrungen zu nachfolgender Methode. Bei kleinen Mengen Glykose ist, wie die Untersuchungen ergaben, das 20fache an Phenylhydrazin und das 30fache an Eisessig, bei grösseren Mengen Glykose wenigstens ein bedeutender Ueberschuss an Phenylhydrazin und Eisessig nöthig, um zufriedenstellende Resultate zu erhalten. Das Reactionsgemisch wird nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade auf 100 cc

1) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 255. 2) Archiv d. Pharm. 231, p. 366.

mit Wasser aufgefüllt und nach dem Abkühlen auf 20° des Osazon auf einem kleinen, trocken gewogenen Filter gesammelt und mit 50 cc Wasser nachgewaschen. Bei der Berechnung des gefundenen Osazon's ist die Löslichkeit desselben zu berücksichtigen. Nach den Versuchen von Laves lösen

100 g 2 %ige Essigsäure von 20° 0,007 Osazon
100 g 3 „ „ „ „ 0,0145 „
100 g 4 „ „ „ „ 0,022 „
100 g 5 „ „ „ „ 0,031 „

Um in verdünnten Zuckerlösungen quantitative Umsetzung in Osazon zu erzielen, sind, wie weitere Versuche des Verfassers ergaben, verhältnissmässig grössere Mengen Phenylhydrazin und Eisessig zu verwenden. Es ist daher bei Harn mit weniger als 0,2 % Zucker zu empfehlen, denselben mit Bleiacetat auszufällen und dann erst das eingedampfte Filtrat zu untersuchen. Bei Harn mit sehr geringem Zuckergehalt ist noch ein weiterer Umstand bei der directen Behandlung mit Phenylhydrazin zu berücksichtigen, nämlich dass ausser dem Osazon auch noch andere normale Bestandtheile des Harns mit niedergerissen werden und so das Osazon verunreinigen. Jedoch lässt sich dieser Fehler umgehen, wenn man das Osazon aus dem eingedampften Reactionsgemisch mit Alkohol extrahirt und nochmals ausfällt. Für sehr hohen Zuckergehalt ist dagegen die Methode wenig geeignet, da erstens Phenylhydrazin zu kostspielig, andererseits jedesmal eine annähernde Bestimmung mit Kupferlösung vorausgehen müsste. Vorzuziehen ist sie jedoch den Methoden der Reduction und Polarisation, wenn es sich um die quantitative Ermittelung der Saccharose, Glykose, Fructose und Mannose in pflanzlichen und thierischen Extracten handelt.

Zum *Nachweis von Zucker im Harne mit Hülfe von Methylenblau* werden nach Neumann-Wender[1]) 5 oder 10 cc des zu untersuchenden Harnes zunächst im Mischcylinder auf das Zehnfache verdünnt und gut gemischt. Mittels kleiner Pipetten bringt man nun je 1 cc des verdünnten Harnes, wässeriger 1 ‰ Lösung von reinstem Methylenblau und Normal-Kalilauge zusammen, verdünnt die tiefblau gefärbte Mischung mit etwa 2 cc Wasser und erhitzt zum wiederholten Aufkochen etwa eine Minute lang. Es tritt völlige Entfärbung ein, wenn der ursprüngliche Harn mindestens 0,5 % Zucker enthielt. Bleibt die Färbung erhalten, so kann der Harn nicht als diabetisch angesehen werden. — Auch zur quantitativen Bestimmung kann diese Methode verwendet werden. Es ist nämlich der Procentgehalt an Zucker $p = \frac{x \cdot v}{c}$ wenn x die 100fache Menge des zur Entfärbung einer bestimmten Menge Methylenblau (bei Verwendung von 1 cc obiger Lösung = 0,05) erforderlichen Traubenzuckers, v die xfache Verdünnung des betreffenden Harns, c die Anzahl der zur Entfärbung ver-

1) Pharm. Post 1893, 393.

brauchten cc des verdünnten Harns darstellt. Doch ist dabei je nach dem ungefähren Zuckergehalte der Harn viel stärker zu verdünnen, und zwar bei einem spec. Gewichte von

1,017 — 1,025 . . . . 50 fach
— 1,030 . . . . 100 „
— 1,038 . . . . 200 „

Man sucht nun durch mehrere Versuche dasjenige Volum des verdünnten, aus einer Bürette abgemessenen Harnes zu ermitteln, welches gerade noch hinreicht, die Mischung wie oben total zu entfärben. Verbrauchte man dazu 1,0 cc 200 fach verdünnten Harns, so ist $\frac{0,05 . 200}{1,6} = 6,25$ % Zucker. Durch Titration mit Fehling'scher Lösung wurden in diesem Falle 6,45 %, durch Polarisation 6,30 % gefunden.

Zum *Nachweis von Zucker* werden 3 bis 4 cc Zuckerlösung mit 0,12 g Jodsäure und 0,2 bis 0,4 g Natronlauge versetzt und die Flüssigkeit 1 Min. lang gekocht. Die wieder erkaltete Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und vorsichtig mit Ammoniak überschichtet. Es bildet sich nach A. Jaworsky [1]) ein dunkeler Niederschlag von Jodstickstoff. Diese Reaction ist nach Ansicht des Verfassers für Traubenzucker charakteristisch, Harn reagirt dabei nicht; es könnte daher bei der Zuckerbestimmung im Harne Verwendung finden.

Ueber die *Fehlerquellen bei der polarimetrischen Zuckerbestimmung des Harnes nach Einführung von Benzosol;* von Ad. Jolles [2]). Verf. berichtet über die Untersuchung eines Harnes, welcher bei Anstellung der Phenylhydrazinprobe sich als zuckerhaltig erwies und zwar zu 0,9 % (mittels Fehling'scher Lösung bestimmt), während die polarimetrische Bestimmung eine schwache Linksdrehung von 0,6 ergab, auf Grund welchen Befundes der fragliche Harn von anderer Seite als zuckerfrei bezeichnet worden war. Nachforschungen ergaben, dass der betreffende Patient nahezu drei Wochen hindurch Benzosol in Mengen von 2 bis 3 g pro die eingenommen hatte. Aus den vom Verf. mitgetheilten Beobachtungen scheint hervorzugehen, dass das Benzosol mit irgend einem Bestandtheil des Organismus eine Verbindung von complicirter Zusammensetzung eingeht, deren Lösung linksdrehende Polarisation zeigt. Man darf demnach nach Einnahme von Benzosol keineswegs aus der Linksdrehung des Harns auf Abwesenheit von Zucker schliessen, vielmehr muss man unter allen Umständen sich zuvor durch eine zuverlässige quantitative Zuckerprobe von der thatsächlichen An- bezw. Abwesenheit von Zucker überzeugen. Eine zuverlässige Probe zum Nachweis von sehr geringen Zuckermengen ist die von v. Jaksch angegebene Phenylhydrazinprobe, welche nach den von Hellmann angestellten Versuchen am besten wie folgt vorgenommen wird: Man fügt eine Messerspitze voll salzsaures Phenylhydrazin und zwei Messerspitzen voll Natrium-

1) Pharm. Post 1893, Nr. 47. 2) ebenda 101 u. 114.

acetat zu 10—15 cc des zu untersuchenden Harns, schüttelt sorgfältig um und lässt die Probe etwa eine Stunde in kochendem Wasser stehen, während welcher Zeit die Probe wiederholt durchzuschütteln ist. Die Probe wird sodann in dem warmen Wasser mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Auf diese Weise kann man äusserst geringe Spuren Zucker durch den mikroskopischen Nachweis der Glykosazonkrystalle mit Sicherheit feststellen.

Alkaptonharn. Garnier und Voirin [1]) berichten über einen Fall von Alkaptonurie. Der Alkaptonharn zeigt viel Uebereinstimmung mit Zuckerharn, aber auch einige augenfällige Unterschiede davon; Ammoniak, Natriumcarbonat, Kalilauge veranlassen im Alkaptonharn bereits in der Kälte schnell eine Braunfärbung; ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden ebenfalls schon in der Kälte reducirt, Millon's Reagens giebt erst Gelbfärbung, dann einen gelben, beim Erhitzen ziegelrothen Niederschlag (ein besonderes Charakteristikum des Hydrochinons), Eisenchlorid bewirkt Blaufärbung. Alkoholische Gährung zeigt der Alkaptonharn aber nicht, und er behält sein Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösung auch nach der Einwirkung von Bierhefe. Auch ergiebt die Prüfung mit dem Polarisationsapparat ein völlig inactives Verhalten des Alkaptons. Eine Verwechselung der Alkaptonurie, deren Aetiologie noch völlig dunkel ist, mit der Zuckerharnruhr ist also völlig ausgeschlossen.

In einem Fall, in welchem das *spec. Gewicht des Harns* zwischen 1012, 1010 und 1014 schwankte, wurde von E. Sieveking [2]) Zucker gefunden; Verf. warnt davor, die Anwesenheit von Zucker ohne Prüfung für ausgeschlossen zu halten bei niedrigem spec. Gewicht. — E. Salkowski bemerkt hierzu, dass derartige Fälle, wenn man einzelne Harnentleerungen untersucht, gar nicht so selten sind; derselbe hat sogar bei einem spec. Gewicht von 1006 Zucker beobachtet.

W. Braeutigam [3]) giebt in einer umfangreichen und übersichtlich aufgestellten Tabelle eine Zusammenstellung zum *Nachweis der gebräuchlichsten Arzneimittel im Harn.* Diejenigen Arzneimittel, welche durch ihre Reactionen leicht zu einer Verwechselung führen können, sind der besseren Unterscheidung untereinander gestellt; der leichteren Orientirung halber ist ein kleines Inhaltsverzeichniss beigegeben. Die angeführten Untersuchungsmethoden, soweit sie nicht bereits als zuverlässig bekannt sind, wurden einer Nachprüfung unterzogen und nur diejenigen aufgenommen, welche sich beweiskräftig erwiesen. Die Tabelle giebt eingehend über den Nachweis folgender Arzneimittel Aufschluss: Analgen, Antifebrin, Antipyrin, Atropin, Bärentraubenblätter, Benzoësäure, Bingelkraut (Mercurialis perennis), Bromsalze, Campecheholz, Carbolsäure, Cascara Sagrada, Chinin, Chloral, Chloroform, Copaivabalsam, Faulbaumrinde, Gerbsäure, Guajacol, Heidelbeerblätter, Hypnon,

---

1) Deutsch. Med. Ztg. 1893, 88. 2) durch Centralbl. f. d. med. Wiss. 1892, 973. 3) Pharm. Centralh. 1893, 383.

Jod (Jodsalze), Jodoform, Kreosot, Metalle, Morphin, Naphtalin, Nicotin, Perubalsam, Phenacetin, Phenokollsalze, Piperazin, Quecksilber, Resorcin, Rhabarber, Salicylsäure, Salipyrin, Salol, Santonin, Senna, Strychnin, Sulfonal, Terpentinöl, Terpin, Thallin, Theer, Tolylantipyrin, Tolypyrin, Urethan. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Der *Geruch des Spargelharns* rührt nach Crownel [1]) nicht vom Asparagin, sondern von einem in den Spargeltrieben enthaltenen ätherischen Oel her. Geniesst man etwas dieses ätherischen Oeles mit Wasser, so tritt schon nach einer Viertelstunde der charakteristische Geruch im Harn auf. Giebt man ein wenig des Oeles zu normalem Harn, so theilt sich diesem ein sehr ähnlicher Geruch mit. Geniesst man andererseits von dem ätherischen Oele befreiten Spargel, so tritt der Geruch im Harn nicht auf. Das fragliche ätherische Oel besitzt eine gelbliche Farbe und einen specifischen Geruch, welcher keinem der bekannten ätherischen Oele ähnelt. Sein Geschmack ist fade, mit Salpetersäure tritt eine energische Reaction ein, welche von einem fruchtätherähnlichen Geruche begleitet ist.

Harn nach Gebrauch von Senna oder Rhabarber giebt nach Jung [2]) die Zuckerreaction mit Wismuth. Bei der Häufigkeit der Anwendung von Rhabarber sollte man sich stets vergewissern, dass der Kranke nicht vorher dieses Arzneimittel eingenommen hat, bevor man eine eintretende Braunfärbung des Wismuths auf Zucker bezieht. Jung spricht von diesem Gegenstand als einer bekannten Thatsache, Pentzold erwähnt dieselbe in seinem Buche: „Aeltere und neuere Harnproben" nicht. Der Referent der Pharm. Centralh. (1893, 513) bestätigt, dass der nach Gebrauch von Rhabarber gelassene Harn Nylander's Reagens, sowie Knapp'sche Lösung reducirt, Fehling'sche Lösung dagegen nur entfärbt ohne Kupferoxydul abzuscheiden.

Thymolharn. Nach dem Einnehmen von 3 g Thymol täglich, einer Dosis, die nach F. Blum [3]) immer gut vertragen wird, entleert man einen Harn, der an der Luft stark nachdunkelt und der Thymolschwefelsäure, Thymolhydrochinonschwefelsäure, Thymolglykuronsäure und das Chromogen eines grünen Farbstoffs enthält. Die Thymolglykuronsäure rein darzustellen, gelang Blum nicht, aber es gelang ihm die Abscheidung eines Derivates derselben bereits nach Einnehmen von 1 g Thymol auf folgende Weise: Der Thymolharn wird mit einem Drittel seines Volums concentrirter Schwefelsäure und mit unterchlorigsaurem Natrium versetzt; nach längerem Stehen scheidet sich quantitativ ein krystallinischer Körper, Dichlorthymolglykuronsäure, ab. Die Constitution der Verbindung wurde durch die Möglichkeit der Spaltung in Dichlorthymol und Glykuronsäure bewiesen.

1) Rép. de Pharm. 1893, XV. No. 7. 2) Pharm. Ztg. 1893, 482.
3) Therap. Blätter 1893, 283.

m. Kohlehydrate.

Glykoside der Alkohole. Leitet man nach E. Fischer[1]) in eine Auflösung von Traubenzucker in Methylalkohol unter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, so verliert das Gemisch in kurzer Zeit die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, und enthält dann ein schön krystallisirendes Product $C_6H_{11}O_6 . CH_3$, welches mithin aus gleichen Molekülen Zucker und Alkohol nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = C_6H_{11}O_6 . CH_3 + H_2O$ entsteht. Diese Reaction scheint für alle Alkohole, welche Zucker lösen, allgemein gültig zu sein. Auf Alkohole, in welchen der Zucker vollständig unlöslich ist, ist die Methode nicht anwendbar, weil andere Lösungsmittel, welche den Zucker aufnehmen — wie Wasser, Essigsäure oder Alkohole —, störend wirken. In solchen Fällen lässt sich der Traubenzucker durch die in Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche Acetochlorhydrose ersetzen. Durch die Salzsäure wird hierbei die Acetylgruppe abgespalten und es bilden sich dieselben Producte wie beim Traubenzucker. Wie für die Alkohole ist die Reaction auch allgemein gültig für die Glykosen. Verfasser stellte Verbindungen aus Methyl- bezw. Aethylalkohol und Mannose, Galactose, Glykoheptose, Arabinose, Xylose, Pikramnose und Fructose dar. Milchzucker und Maltose folgen dieser allgemeinen Reaction nicht wegen der Gegenwart der Aldehydgruppe, welche durch die starke Salzsäure verändert wird; auch tritt die Reaction nicht ein, wenn an Stelle der Alkohole Phenole zur Anwendung kommen. Die neuen Verbindungen von Zucker und Alkohol sind den natürlichen Glykosiden sehr ähnlich. Durch kochendes Alkali, durch freies Phenylhydrazin und durch Fehling'sche Lösung werden sie nicht verändert; beim Kochen mit verdünnten Säuren werden sie dagegen unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt. Ihr Geschmack ist sehr verschieden; die eine Verbindung schmeckt süss, die andere bitter, es ist daher möglich, dass manche Bitterstoffe zu diesen Verbindungen in Beziehung stehen. Verfasser bildet die Namen für die neuen Verbindungen so, dass er in dem Namen des betreffenden, in der Verbindung enthaltenen Zuckers die Endung „ose" einfach durch „osid" ersetzt.

Ueber *Adonit* s. S. 158.

Inulin, Pseudoinulin und Inulenin. Nach Ansicht von Ch. Tanret[2]) sind die verschiedenartigen Angaben über Löslichkeit und Drehungsvermögen des Inulins auf Verunreinigungen des letzteren zurückzuführen; er fand nämlich, dass in den von ihm untersuchten Pflanzen (Topinambur und Inula Helenium) das Inulin von zwei Körpern begleitet ist, welche er Pseudo-Inulin und Inulenin nennt, deren Trennung von einander wie vom Inulin auf

---

1) Sitzungsber. d. pr. wiss. Akad. 1893, 435. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, T. XXVII. 354—362, 452—456; Compt. rend. C. XVI, No. 10.

der verschiedenen Löslichkeit ihrer Barytsalze in Gegenwart eines Ueberschusses von Barytwasser beruht. Der durch Bleiessig gereinigte Saft der herbstlichen Topinamburknollen wird durch verdünnte Schwefelsäure vom Blei befreit, alsdann mit conc. Barytlösung so lange als ein Niederschlag entsteht, endlich mit etwas Alkohol von 80° versetzt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Kohlensäure zerlegt, worauf man zu der Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von kaltem Barytwasser giebt. Der entstandene Barytniederschlag (A) ist reich an Inulin, enthält aber auch mehr oder weniger von den beiden anderen Körpern, während die Mutterlauge die letzteren neben einer Spur Inulin enthält. Durch Behandlung mit schwachem Alkohol trennt man die Niederschläge, welche man dann durch CO_2 zerlegt. Die Flüssigkeiten (B), welche mit kaltem Barytwasser keinen Niederschlag mehr geben, stellt man beiseite. Der Niederschlag A wird dieser Behandlung so lange unterzogen, bis er keine Flüssigkeit B mehr liefert, er besteht alsdann nur noch aus Inulinsalz des Baryums; man löst ihn in heissem Wasser, zerlegt ihn durch CO_2, reinigt die kochende Flüssigkeit durch Kohle, filtrirt und fällt das Inulin in reinem Zustande durch ein der Flüssigkeit gleiches Vol. Alkohol. Die Flüssigkeiten B werden andererseits im Wasserbade zur Trockene eingedampft, darauf wird der Rückstand in kaltem Barytwasser gelöst und eine neue Quantität Barytwasser hinzugefügt, bis sich der anstehende Niederschlag nicht mehr vergrössert. Derselbe giebt mit CO_2 (wie beim Inulin) behandelt, das Pseudoïnulin. Das von letzterem Niederschlage abfiltrirte Barytwasser wird für sich allein mit CO_2 behandelt und nach dem Filtriren zur Trockene eingedampft. Der Rückstand besteht aus unreinem Inulenin; er wird durch Behandlung mit dem zehnfachen seines Gewichts an kaltem Wasser, Filtriren nach 24 Stunden, Eindampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in siedendem Alkohol von 30° und Abdunstenlassen dieser Lösung gereinigt. — Das I n u l i n bildet bekanntlich compakte, transparente Massen, wenn es aus wässrigen oder schwach alkoholischen Lösungen abgeschieden und getrocknet wird, oder ein weisses, stärkeähnliches Pulver, wenn es vorher mit starkem Alkohole gewaschen wird. Das bei 100° getrocknete Inulin besitzt das Drehungsvermögen $\alpha D = -38{,}8°$; die bisherigen Angaben berichteten 35—37°. Es löst sich leicht in heissem Wasser oder heissem, schwachem Alkohol, in kaltem Wasser 1:10000. Die wässerigen Lösungen sind klar, nicht opalisirend. Es entspricht der Kiliani'schen Formel 6 $(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2$ oder $C_{72}H_{62}O_{62}$; die kryoskopischen Untersuchungen des Verfassers lassen indessen das Resultat vermuthen, dass die Formel verfünffacht werden muss. In Barytwasser ist Inulin zunächst löslich, durch weiteren Zusatz von Barytwasser wird alsdann die Verbindung $C_{72}H_{62}O_{62}.6BaO$ ausgeschieden. — Das P s e u d o - I n u l i n scheidet sich aus wässrigen Lösungen in unregelmässigen Körnchen von 0,0005 bis 0,002 mm, aus alkoholischen Lösungen in

Kügelchen bis zu 0,008 mm Grösse aus. Es ist löslich in heissem Wasser oder heissem verdünnten Alkohol, auch in 350 bis 400 Th. kalten Wassers. Sein Drehungsvermögen ist $\alpha D = -32{,}2°$, unter dem Einflusse von Säuren bis $-85{,}6°$. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2$ oder besser $C_{192}H_{162}O_{162}$. Die Barytverbindung ist löslicher, als die des Inulins. Eine schwächere als 3 %ige Lösung wird durch kaltes Barytwasser nicht mehr gefällt. Der Niederschlag entspricht der Formel $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2 . 12BaO$. Durch Alkohol wird die Verbindung $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2 . 16BaO$ gefällt. Die durch Alkohol gefällte Kalkverbindung besitzt die Zusammensetzung $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2 . 16CaO$. Basisches Bleiacetat giebt keinen Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak entsteht dagegen die Verbindung $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2 . 38PbO$. Das Inulenin krystallisirt in ca. 0,009 mm grossen Nadeln; dieselben sind in strahligen oder kugeligen Gruppen vereinigt, von welchen jedenfalls die angeblichen Inulin-Sphaerokrystalle herrühren mögen, welche man in Schnitten von Dahliaknollen unter dem Einflusse von Alkohol unter dem Mikroskope entstehen sieht. Das bei 100° getrocknete Inulenin löst sich in 35 Th. kaltem Alkohol von 30° oder 245 Th. Alkohol von 50°. Sein Drehungsvermögen ist $\alpha D = -29{,}6°$, nach der Inversion $-83{,}6°$. Die Zusammensetzung scheint der Formel $10(C_{12}H_{10}O_{10})2H_2O_2$ oder $C_{120}H_{104}O_{104}$ zu entsprechen. In Barytwasser ist es löslich, ohne dass sich durch einen Ueberschuss des Lösungsmittels ein Niederschlag bildete, ein solcher entsteht dagegen mit warmer conc. Barytlösung. Die Blei-, Kalk- und Barytverbindungen entsprechen den dieser Basen mit Inulin und Pseudo-Inulin.

Ch. Tanret[1]) hat weiterhin zwei neue *Kohlehydrate aus Topinambur* erhalten: Das Helianthemin $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O$ oder $C_{72}H_{126}O_{63}$ und das Synanthrin $8C_6H_{10}O_5 . H_2O$ oder $C_{48}H_{82}O_{41}$. Beide Körper sind vergärbar. Wie Inulin, Pseudoinulin und Inulenin geben sie unter dem Einflusse verdünnter Säuren oder schon des Wassers allein ein Gemisch von Lävulose und Glykose.

Inulase. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Physiologie der Maltose fand E. Bourquelot[2]), dass sich Aspergillus niger in einem Nährmittel, welches nur aus Inulin bestand, vorzüglich entwickelte. Er schloss daraus, dass der Pilz ein Ferment hervorbringt, welches im Stande ist, das Inulin in Zucker umzusetzen. In der That ist es gelungen, dieses Ferment, welches den Namen Inulase erhalten hat, zu isoliren. Durch Einwirkung der Inulase auf das Inulin von Atractylis gummifera erhielt der Verf. einen linksdrehenden Zucker. Ausserdem gelang es, durch Zusatz von Trehalose zu einer Mischung von Hefe und Inulin die alkoholische Gährung hervorzubringen.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893. T. XXVIII, 107—118.
2) Bulletin Commercial 1893, 21, 238.

Laevulose (Fruchtzucker), ein Nahrungsmittel für Diabetiker. Nach Külz werden in Fällen der leichten wie schweren Form von Diabetes mellitus Inulin und Laevulose vollständig assimilirt, während der Traubenzucker je nach Individualität des Falles zu einem grösseren oder geringeren Theil im Harn auftritt. Worm-Müller konnte selbst nach Darreichung einer grossen Menge Laevulose keine Spur im Harn der Zuckerkranken nachweisen. Dass die reine, dextrosefreie Laevulose seither nicht in die Therapie des Diabetes eingeführt wurde, hatte seinen Grund wohl in der schwierigen Darstellungsweise. Die chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin stellt nunmehr nach einem patentirten Verfahren Laevulose in reinster Form absolut frei von Dextrose dar und zu einem Preise, der die allgemeine Anwendung derselben in der Diabetes-Therapie ermöglicht. Die Laevulose Schering stellt eine weisse, krümelige Masse dar, die sich fast in jedem Verhältniss in Wasser löst; sie besitzt reinen süssen, an süsse Früchte erinnernden Geschmack. Das Süssvermögen ist ein beträchtlich höheres als das von Rohrzucker, so dass sich die reine Laevulose als Versüssungsmittel für alle für den Diabetiker in Betracht kommenden Speisen und Getränke eignet, so beispielsweise ganz besonders zur Bereitung von Fruchtsäften, Fruchtlimonaden und erfrischenden Getränken. Es ist somit in der Laevulose eine Substanz gegeben, welche die Süssigkeit und den Nährwerth wie Rohr- und Rübenzucker besitzt und, zum grossen Unterschiede von diesen, auch vom Körper des Zuckerkranken ausgenutzt und verwerthet werden kann. Vollen Nutzen von diesem Präparat wird der Diabetiker besonders dann haben, wenn es unter sachverständiger Controle genommen wird, da zwar die meisten, aber nicht alle Zuckerkranken grössere Menge von Laevulose assimiliren.

Die von der chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering als „Zucker für Diabetiker" in den Handel gebrachte Laevulose wird in der Deutsch.-Amer. Apoth.-Ztg. unter dem Namen *Diabetin* beschrieben.

Darstellung von Laevulose aus Melasse. D. R.-P. 67087 für Chemische Fabrik a. Act. vorm. E. Schering in Berlin.

Den *Nachweis von Mannit und Sorbit in den Früchten von Kirschlorbeeren* führten C. Vincent und Delachanal.[1]) Die reifen Früchte wurden im September gesammelt und vergohren; sodann wurden sie mit Wasser extrahirt, das Filtrat mit Bleiacetat und Bleiessig gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit aber von Blei befreit. Durch Eindampfen derselben erhielt man Krystalle von linksdrehendem Sorbit und Mannit, welche in ungefähr gleicher Menge vorhanden waren.

Ueber *Trehalum, ein neues Kohlehydrat,* berichten C. Scheibler und V. Mittelmeier.[2]) Wird Trehala-Manna direct, oder nachdem sie vorher mittels starken heissen Alkohols von der Treha-

1) Compt. rend. 114, 486—487. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 1331.

lose befreit ist, mit Wasser gekocht, und die breiartig gewordene Masse durch Heisswassertrichter abgesaugt, so bildet sich im Filtrat nach kurzer Zeit eine Trübung, die sich später als Niederschlag absetzt; mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heissem mehrmals umkrystallisirt wird das Trehalum völlig rein erhalten. Es ist geschmack- und geruchlos und erscheint, unter dem Mikroskop betrachtet, aus sehr kleinen prismenförmigen Krystallen bestehend. Es ist sehr hygroskopisch. Die Analyse dieses Kohlehydrats ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{42}O_{21}$; bei der Hydrolyse geht es in Traubenzucker über. Diastase verändert das Trehalum nicht, ebenso unwirksam sind Hefe und Invertin. Speichellösung dagegen wirkte schwach invertirend ein, die Flüssigkeit reducirte dann alkalische Kupferlösung.

Ueber die *Bindung von Jod durch Stärke* berichtete E. Bouvier.[1]) Setzt man einer filtrirten Stärkelösung Salmiaklösung und sodann Jodlösung, bis im Filtrat Stärke nicht mehr gelöst ist, so muss man ungefähr noch die gleiche Menge Jodlösung hinzufügen, bevor Jod im Filtrat nachweisbar ist. Hieraus geht hervor, dass Stärke und Jod sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Das Minimum des Jodzusatzes (bis zur Ausfällung der Stärke) ist stets der Menge der Stärke proportional. Das Maximum des Jodzusatzes liegt unverhältnissmässig hoch bei Zusatz von viel Salmiak, niedrig bei Anwendung von viel Stärkelösung. Verf. hat die Quantität des bei der Bildung von Jodstärke durch die Stärke fixirten Jodes in der Weise ermittelt, dass er zu Stärkelösung von bekanntem Gehalte titrirte Jodlösung zusetzte und nach dem Dekantiren den unverbrauchten Jodgehalt der überstehenden Flüssigkeit durch Titriren mit Natriumhyposulfit ermittelte. Er fand dabei, dass sich bei Anwendung von Jod in bedeutendem Ueberschuss eine Jodstärke von constant 19,6 % Jodgehalt bilde. Ein höherer Jodgehalt konnte auch bei Anwendung eines beträchtlichen Jodüberschusses nicht erhalten werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Formel der Jodstärke eine diesem Gehalte entsprechende, nämlich $(C_6H_{10}C_5)_{16}J_5$ ist.

Untersuchungen von Schachtrupp und M. Spunt[2]) über die *Wirkung des Eisenoxydes und Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker* führten zu folgendem Ergebniss: 1. Auf Rohrzucker wirkt nur Eisenoxyd, nicht sein Hydrat invertirend. Das Eisenoxyd löst sich nicht direct im Rohrzucker, sondern erst dann, wenn ersteres den letzteren invertirt hat. Es bildet sich dann Eisensaccharat. 2. Die Wirkung des Eisenoxydes auf Rohrzucker findet nicht in alkalischer Lösung statt. 3. Es ist möglich, mit Eisenoxyd in neutraler Lösung eine vollständige Invertirung des Rohrzuckers durchzuführen. 4. Je mehr Invertzucker sich bildet, desto mehr Eisen wird unter Bildung von Eisensaccharat gelöst. 5. Die Intensität der Invertirung ist abhängig von der Concentration der Zuckerlösung und der

1) Compt. rend. 117, No. 14. 2) Pharm. Centralh. 1893, 148.

Menge des Eisenoxydes. — Es ist wahrscheinlich, dass die dem Eisenoxyde correspondirenden Sesquioxyde (z. B. Chromoxyd, Thonerde, Nickeloxyd, Kobaltoxyd etc.) und die dem Rohrzucker verwandten Zuckerarten (z. B. Milchzucker, Maltose etc.) gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen; die Verfasser wollen hierüber weitere Versuche anstellen.

Ferrum carbonicum saccharatum. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt folgende Aenderungen bei dem Artikel Ferrum carbonicum saccharatum. Bei der Darstellung soll das Ferrosulfat in „siedendem Wasser" gelöst und diese Lösung in eine klare Lösung von 3,5 Th. Natriumcarbonat in 50 Th. „lauwarmen" Wassers gegeben werden. Zum Auswaschen des frisch gefällten kohlensauren Eisenoxyduls ist nicht heisses, sondern lauwarmes (40°) Wasser (Ph. C. 32, 72) zu verwenden, weil nur auf diese Weise ein wirklich „grüngraues" Präparat erhalten wird. Die beiden letzten Absätze haben folgende Fassung erhalten:

„Das grünlichgraue, mittelfeine Pulver schmeckt süss und schwach nach Eisen und enthält in 100 Theilen 9,5 bis 10 Theile Eisen". In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwickelung zu einer grünlich gelben Flüssigkeit löslich. Die mit Wasser verdünnte Lösung giebt sowohl mit Kaliumferrocyanidlösung als mit Kaliumferricyanidlösung einen blauen Niederschlag.

Die mit Hülfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden. „Löst man 1 g in 10 cc verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, versetzt nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung bis zur beim Umrühren nicht sofort wieder verschwindenden Röthung und darauf mit 3 g Kaliumjodid und lässt bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde im geschlossenen Gefässe stehen, so sollen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 17,8 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden".

Die ständige Commission[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt in dem Nachtrage zu demselben bei *Ferrum carbonic. sacchar.* für Absatz 5 folgende Fassung vor: „1 g zuckerhaltiges Ferrocarbonat werde in 10 cc verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen bleibenden Röthung und darauf mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde eine Stunde lang bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—17,8 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden".

Ferrum oxydatum saccharatum. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) bringt bei dem Artikel des Arzneibuches für die letzten drei Absätze folgende Fassung in Vorschlag:

„Rothbraunes, süsses, schwach nach Eisen schmeckendes Pulver. 1 Theil desselben" gebe mit 20 Theilen heissen Wassers eine völlig klare, rothbraune, kaum alkalisch reagirende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanidlösung

---

1) Apoth. Ztg 1893, 308. 2) Apoth. Ztg. 1893, 618. 3) Apoth. Ztg. 1893, 337.

allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird.

Die mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure erhitzte, dann wieder erkaltete, wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden.

„Der Eisenzucker enthält in 100 Theilen mindestens 2,8 Theile Eisen. Löst man 1 g in 5 cc Salzsäure, verdünnt die Lösung mit 20 cc Wasser und lässt nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefässe eine Stunde stehen, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden".

Im Nachtrag zum Deutschen Arzneibuch hat Absatz 4 des Artikels „Ferrum oxydat. sacchar." folgende Fassung erhalten: „1 g Eisenzucker werde mit 5 cc Salzsäure übergossen, die Lösung nach dem Verschwinden der rothbraunen Farbe mit 20 cc Wasser verdünnt und, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5—5,3 cc der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung verbraucht werden". [1])

Zur *Darstellung von Ferrum oxydatum saccharatum* giebt Keutmann [2]) folgende neue Vorschrift: Eisenoxydulsulfat wird in einer Flasche in Wasser gelöst und mittels verdünnten Salmiakgeistes gefällt, wobei die Flasche bis zum Stopfen gefüllt sein muss. Das gut verschlossene Gefäss wird nun behufs Absitzens bei Seite gestellt, worauf die Flüssigkeit vermittelst Hebers vom Bodensatze getrennt und die Flasche sofort wieder mit heissem Wasser gefüllt wird. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Waschwasser keine Sulfatreaction mehr liefert. Alsdann bringt man den Niederschlag in eine Porzellanschale, welche Zuckerpulver enthält, erwärmt, setzt eine geringe Menge Alkali zu und oxydirt das Eisenoxydul mittels Wasserstoffsuperoxyd.

II. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

1. *Benzolderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Aceto-Ortho-Toluid, $C_7H_7.NH.C_2H_3O$, bildet farblose, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwierig lösliche Nadeln, löslich in Alkohol und in Aether. Schmelzpunct 107° C., Siedepunct 296° C. Gleich dem Acetanilid und Methylacetanilid ist das Acetotoluid ein kräftiges Antipyreticum, zeichnet sich jedoch vor diesen nach Thierversuchen von E. Barbarini [3]) dadurch aus, dass es die Temperatur in erheblich stärkerem Grade herabsetzt

1) Apoth. Ztg. 1893, 618. 2) Durch Pharm. Centralh. 1893, 502.
3) Ber. von E. Merck 1893, Jan.

und weit weniger giftig auf den Organismus einwirkt, doch liegen bis jetzt keine genauen Angaben über die Dosirung vor.

Bromamid ist ein Anilid von der Formel: $C_6 H_2 Br_3 . NH . HBr$; es bildet farblose Nädelchen, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 16 Th. heissem Alkohol, ferner in Aether, Chloroform, Oel. Der Schmelzpunct liegt bei 117°. Das Bromamid hat sich nach Caillé[1]), in Dosen von 0,6 g mehrmals täglich gegeben, in manchen Fällen von Neuralgie bewährt.

Formanilid wurde von Kossa, Meisels, F. Tauszk, A. Bokai, M. Neumann, J. Preisach[2]) übereinstimmend als Analgeticum, Anästheticum, Antipyreticum, Antineuralgicum und als Haemostaticum gerühmt. Demnach würde es die Eigenschaften des Antifebrins, Antipyrins und Cocaïns in sich vereinigen. Formanilid, $C_6 H_5 NH . COH$, krystallisirt in langen abgeplatteten vierseitigen Prismen vom Schmelzpunct 46° und ist ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Mit dem Namen *Jatrol* hat man das zu antiseptischen Zwecken in den Handel gebrachte Oxyjodomethylanilid belegt. Dasselbe soll ein geruchloses Pulver bilden und keinerlei dem Organismus nachtheilige Eigenschaften besitzen. Es wird deshalb zum Ersatz des übelriechenden Jodoforms als Trockenantisepticum empfohlen.[3])

Trinitrobutyltoluol. Schimmel u. Co[4]) sprechen sich dahin aus, dass der *künstliche Moschus* Baur als eine Errungenschaft für den Parfümeur nicht bezeichnet werden kann, dass derselbe in der jetzigen Beschaffenheit vielmehr geeignet ist, die damit parfümirten Producte im Werthe herabzusetzen.

Während das Trinitrobutyltoluol nach Baur den Schmelzpunct 96—97° hat und sich nicht in Wasser, wohl aber leicht in Petroläther löst, löste sich der *künstliche Moschus*, dessen Schmelzpunct bei 108° lag, ziemlich leicht in heissem Wasser, aber nur sehr wenig in Petroläther. Durch Untersuchung wurde von Schimmel u. Co. festgestellt, dass der Moschus Baur aus einer geringen Menge eines riechenden Körpers, wahrscheinlich Trinitrobutyltoluol, und aus ungefähr 90 % Antifebrin besteht. Dadurch erklärt sich die oft bemängelte geringe Ausgiebigkeit. Ebenso hat das *Tonquinol* der Hauptsache nach aus Antifebrin bestanden; ferner enthalten das

Cumarol ca. 30 % Cumarin und 70 % Antifebrin,
Heliotropol ca. 25 % Heliotropin und 75 % Antifebrin,
Bigarol ca. 15 % Nerolin und 85 % Antifebrin,
Irisol ca. 2,5 % Irisöl und 97,5 % Antifebrin,
Ambraïn ca. 15 % Cumarin und 85 % Antifebrin

1) Pharm. Centralh. 1893, 100. 2) Wien. Med. Presse 1893 No. 10. 3) Pharm. Ztg 1893, 655. 4) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 75. 4) ebenda Oct. S. 61.

und Spuren eines anders riechenden Körpers, vielleicht Benzoësäureäthylester oder Zimtsäureäthylester.

b. Phenole und Substitute derselben.

Acidum carbolicum liquefactum. F. Hellwig[1]) wünscht mit Rücksicht darauf, dass dieses Präparat in der grösseren Hälfte des Jahres nicht flüssig ist, sondern eine feste krystallinische Masse bildet, die Aufnahme einer Vorschrift zu wirklich flüssig bleibender Carbolsäure in das Arzneibuch.

In Ergänzung der Ausführungen Hellwig's wird daran erinnert[2]), dass G. Vulpius schon im Jahre 1884 eine Tabelle veröffentlicht hat, welche die zum *Flüssigmachen der Carbolsäure* in Betracht kommenden Mittel, Wasser, Weingeist und Glycerin ihrer Wirkung nach in verschiedenen Verhältnissen vergleicht. Weingeist und Glycerin ergaben dabei sowohl allein wie in Mischung mit Wasser keine verwerthbaren Resultate. Hingegen ist eine Vermehrung des Wasserzusatzes um das Doppelte der jetzt vom Arzneibuch vorgeschriebenen Menge im Stande, eine bis in die Nähe des Gefrierpunctes vom Wasser flüssig bleibende gewässerte Carbolsäure zu erzeugen. Der Erstarrungspunct beträgt bei dem z. Z. officinellen Verhältniss von

	100	Th.	Phenol	und	10	Th.	Wasser	11,6° C.,
bei	100	„	„	„	11	„	„	10,2° C.,
„	100	„	„	„	12	„	„	9 ° C.,
„	100	„	„	„	13	„	„	7,5° C.,
„	100	„	„	„	14	„	„	6 ° C.,
„	100	„	„	„	15	„	„	4,5° C.,
„	100	„	„	„	20	„	„	2,2° C.

Nach dem Entwurf der ständigen Commission[3]) zur Bearbeitung des deutschen Arzneibuches soll bei dem Artikel *Acidum carbolicum liquefactum* die Angabe des spec. Gewichtes = 1,068 bis 1,069 eingeführt werden und ferner folgende Prüfung: „10 cc dürfen, nach Zusatz von 2,3 cc Wasser, nicht bleibend getrübt werden, sollen aber nach weiterem Zusatz von 8—10 Tropfen Wasser eine trübe Mischung geben, welche mit nicht weniger als 135 cc und mit nicht mehr als 140 cc Wasser eine klare Flüssigkeit geben muss."

Versuche, welche Ch. A. Rohn und A. F. Freyer[4]) über das *Rothwerden der Carbolsäure* anstellten, führten zu folgenden Resultaten: 1. Reines Phenol färbt sich, wenn es gewöhnlicher feuchter Luft ausgesetzt ist, wobei die Farbe allmählich von hellrosa in dunkelroth übergeht. Diese Färbung ist stets begleitet von einer Absorption von Feuchtigkeit. 2. Feuchtigkeit steht somit sehr wahrscheinlich mit der Bildung des Farbstoffs in engster Beziehung. 3. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt, in Gegenwart oder Ab-

1) Pharm. Ztg. 1893, 251. 2) Pharm. Ztg. 1893, 276. 3) Apoth. Ztg. 1893, 619. 4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 107.

wesenheit von Alkalien eine ähnliche Färbung mit Phenol, wonach der Farbstoff als ein Oxydationsproduct des Phenols zu betrachten ist. 4. Die Gegenwart geringer Mengen gewisser Metalle, namentlich Kupfer, in Form von Metall oder Salzen, beschleunigt die Bildung des Farbstoffes. 5. Ammoniak bewirkt mit Phenol eine blaue Färbung das „Phenolblau“ Pfripsons, welches von dem rothgefärbten Oxydationsproduct ganz verschieden ist. 6. Die Bildung beider Farbstoffe wird durch Erwärmen begünstigt. — Weitere Versuche zeigten, dass das Licht in Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit wirkungslos ist und das Phenol ungefärbt bleibt. In Gegenwart vollkommen trockener Luft färbt sich das Phenol nicht, auch wenn es dem Lichte ausgesetzt ist, tritt aber Feuchtigkeit hinzu, so beginnen die Rothfärbungen sehr bald. Hieraus folgt, dass für die Oxydation des Phenols Luft und Feuchtigkeit, beide nothwendig sind. In Gegenwart beider Agentien erfolgt die Färbung schon im Dunkeln, aber langsamer als bei Lichtzutritt, wonach das Licht also die Oxydation beschleunigt. — Durch diese Resultate erfährt die Meinung von Hanke eine Bestätigung, nach welcher die Rothfärbung der Carbolsäure auf Oxydationsprocessen beruht, welche durch die Anwesenheit von Metallen vermittelt und beschleunigt werden (s. Jahresber. 1891). Auch Fabini schreibt bei der Bildung des Phenerythens bekanntlich dem Kupfer eine vermittelnde Rolle zu (s. ebenda).

Antidotum acidi carbolici. Wichtiger als das Vorräthighalten der Substanzen zur Bereitung des Antidotum Arsenici erscheint es O. Schobert[1]) ein bei Carbolsäure-Vergiftungen anzuwendendes Gegenmittel in den Apotheken jederzeit bereit zu haben, da Arsenvergiftungen selten vorkommen, Carbolsäure-Vergiftungen sich dagegen seit einer Reihe von Jahren sehr häufig ereignen. So lange die Carbolsäure noch im Magen vermuthet wird, soll man Zuckerkalk, falls sie schon in den Darm übergegangen ist, Natriumsulfat reichen, welches letztere den Uebergang der Carbolsäure in die unschädliche Phenylschwefelsäure befördert. Zuckerkalk ist weder in das Deutsche Arzneibuch, noch in das Ergänzungsbuch aufgenommen; Schobert, der auch keine Vorschrift dazu giebt, fordert, dass in den Apotheken eine bestimmte Menge Zuckerkalk (Calcium saccharatum) vorräthig gehalten werde.

Die Wirkung des *Zuckerkalks,* deren Schobert nicht Erwähnung thut, dürfte darin zu suchen sein, dass der Zuckerkalk sich mit Carbolsäure umsetzt zu dem weniger oder gar nicht ätzend wirkenden Calciumphenylat und Zucker. Eine Vorschrift zu einer Zuckerkalklösung giebt die ungarische Pharmakopöe unter der Bezeichnung Aqua Calcis saccharata oder Liquor Calcis saccharatus, wonach 15 Th. gebrannter Kalk und 25 Th. Zucker mit genügend Wasser zusammengebracht werden, so dass 1000 Th. Lösung erhalten werden. Die Lösung enthält ungefähr 0,5 % Calciumhydroxyd (37 g sollen mindestens 3,5 cc Normal-Salzsäure

1) Pharm. Ztg. 1893, 507.

sättigen). Die Zuckerkalklösung kann ausser bei Carbolsäure- auch bei Oxalsäure-Vergiftung als Gegenmittel Anwendung finden. [1])

Carbolschwefelsäure. J. Bill [2]) bestreitet die Ansicht von C. Fränkel, dass Phenol und Cresol in Gemengen mit Schwefelsäure sich verschieden verhalten. Seine Versuche zeigten in dieser Beziehung eine vollständige Analogie der beiden Körper. Fränkel behauptet, dass Cresol, das sonst in Wasser schwer löslich ist, diese Eigenschaft durch Vermischen mit Schwefelsäure bekommt, ohne dabei neue Verbindungen als Cresol-Schwefelsäure zu bilden. Bill arbeitete mit einem aus 100 %iger roher Carbolsäure durch fractionirte Destillation bei 195—205° C. gewonnenen Cresol. Die freibleibende Schwefelsäure wurde aus den Gemengen durch Baryt gefällt, und daraus die gelöst gebliebene Cresolschwefelsäure berechnet. Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass wir es in allen Gemengen der sog. rohen Carbolsäure mit Schwefelsäure immer mit einer wirklichen Cresolschwefelsäure zu thun haben, neben welcher auch freie Schwefelsäure vorkommt, letztere trägt zur schärferen desinficirenden Eigenschaft der ersteren bei. Das in Russland empfohlene Gemenge aus 3 Theilen der 50 %igen Carbolsäure mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure bildet ein Gemenge, von dem nur 8 % löslich sind und 92 % einen theerartigen nutzlosen Niederschlag bilden. Die Löslichkeit wächst bei grösserem Schwefelsäurezusatz und ist am grössten bei dem nach Fränkel bereiteten Gemenge, wonach gleiche Theile 50 %iger Carbolsäure und conc. Schwefelsäure in der Kälte zusammengebracht werden und drei Tage lang der gegenseitigen Aufeinanderwirkung überlassen bleiben.

Phenolum Natrio-sulforicinicum, Phenolum sulforicinicum bildet eine gelbliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche 20 % synthetische Carbolsäure und 80 % reines Natriumsulforicinat enthält. Von Berlioz und Josias zur Behandlung der Diphtherie empfohlen. [3])

Jodo-Pheno-Chloral ist eine Mischung aus gleichen Theilen Jodtinctur, Carbolsäure und Chloralhydrat, welche C. Cutler bei Hautkrankheiten, namentlich solchen parasitären Ursprungs, empfiehlt. [4])

Phenylborsäure, Acidum phenyloboricum $C_6H_5B(OH)_2$, ist ein weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver. Die Phenylborsäure unterdrückt nach G. Molinari die Fäulniss schon in 0,75 %iger Lösung und die ammoniakalische Harngährung in 1 %iger Lösung. Infolge seiner antiseptischen Eigenschaften wirkt das Präparat als Verbandmittel auf Wunden und venerische Geschwüre günstig ein, und diese heilen unter seinem Einflusse rasch. Die Phenylborsäure ist weniger giftig als die Carbolsäure:

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 554. 2) Wratsch. 1893, 793. 3) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 4) Pharm. Ztg. 1893, 70.

die tödliche Dosis beträgt bei subcutaner Darreichung für Kaninchen 1,5 g.[1])

p-Phenolsulfosaures Aluminium (Sozal). In einem Artikel: „*Sozal und Alumnol*" (s. auch unter Naphtolverbindungen) stellt Schaerges [2]) die Eigenschaften dieser beiden Mittel wie folgt nebeneinander: Die nahe chemische Beziehung beider Körper äussert sich selbstredend sowohl bezüglich ihres chemischen wie physikalischen Verhaltens. Sozal wie Alumnol lösen sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Glycerin. Beide sind unlöslich in Aether. — Die Lösungen des Sozals sind glanzhell, die wässerigen, insbesonders aber die weingeistigen Lösungen des Alumnols fluoresciren. — Sehr schön erhält man die Fluorescenz des letzteren, wenn die Lösung mit KOH oder NaOH im Ueberschuss (bis zur Lösung des ausgefällten $Al_2(OH)_6$) versetzt wird. Auch eine weinsaure Alumnollösung mit NH_3 alkalisch gemacht, zeigt prachtvolle Fluorescenz. (Hierbei fällt bekanntlich keine Thonerde aus.) Auf Zusatz von Säuren verschwindet das Fluoresciren der Alumnollösung oder es schlägt bezw. in Gelb über. Sozal wie Alumnol fällen Eiweiss, doch lösen sich die Niederschläge wieder in überschüssigem Eiweiss auf; beide fällen des Ferneren auch Peptonlösungen, doch sind die Niederschläge nicht in überschüssigem Pepton, jedoch aber in überschüssigem Sozal bezw. Alumnol löslich. Sozal wie Alumnol reduciren Silberlösung, allerdings ersteres in unvergleichbar stärkerem Grade. Sozal auf dem Platinbleche erhitzt, verkohlt sich erst aufblähend und Carboldämpfe ausstossend, langsam, zuletzt Aluminiumoxyd zurücklassend; Alumnol scheidet reichlicher Kohle aus und entwickelt hierbei schweflige Säure. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal ist für Sozal die rothviolette und für Alumnol die blaue Färbung mit Eisenchlorid zu nennen. Was Constitution und chemische Eigenschaften anlangt, hält Verf. als Antisepticum und Adstringens das Sozal dem Alumnol für überlegen. In Löslichkeitsverhältnissen und gegenüber Eiweiss zeigen beide gleiches Verhalten, in Reductionsfähigkeit übertrifft Sozal das Alumnol. Weiterhin ist es Schaerges gelungen, durch Oxydation des Sozals in schwefelsaurer Lösung mittels Natriumdichromat und Ausschütteln mit Aether „Chinon" darzustellen. Es dürfte aus dieser Thatsache zu folgern sein, dass das paraphenolsaure Aluminium auch im Organismus eine Oxydation zu Chinon erfahren könnte und wäre diese Reaction eventuell mit den günstig erzielten Resultaten bei Behandlung von Blasenleiden mit Sozal in Einklang zu bringen.

Sozojodolquecksilber und Kaliumjodid. F. Riederer [3]) theilt mit, dass mit Jodkalium keine Lösung von Hydrargyrum sozojodolicum erzielt werden könne, ohne dass letzteres sich zersetzt und seine Eigenschaft als solches verliert. In allen Fällen

1) Ber. von E. Merck, Jan. 1893. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1893, 39; Pharm. Ztg. 1893, 137. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 7.

bleibt nämlich nach dem Zusammenbringen beider Salze in wässriger Lösung ein dunkelgrauer pulvriger Rückstand, der 0,5 bis 0,56 % ausmacht und aus Quecksilber besteht. Auch enthalte die Lösung Hydrargyrum bijodatum, welches durch Wechselzersetzung von Hydrargyrum sozojodolicum und Jodkalium entsteht.

Aluminium-Kalium sulfophenolicum, $Al_2K_2(C_6H_4OH.SO_3)_8$, ist ein Präparat von antiseptischen, astringirenden und styptischen Eigenschaften. [1])

Phenosalyl. Die unter diesem Namen von Christmas [2]) eingeführte antiseptische Mischung besteht aus Carbolsäure, welche mit Salicyl- und Benzoësäure zusammengeschmolzen und dann in Milchsäure gelöst wird. [3]) Die klare dickflüssige Lösung krystallisirt theilweise in der Kälte; mischt man jedoch eine kleine Menge Glycerin hinzu, so erhält man eine nicht mehr krystallisirende Lösung, welche in warmem Wasser leicht, in kaltem Wasser bis zu 7 %, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Das Phenosalyl, welches die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst fabriciren, besitzt eine die der Carbolsäure bedeutend übertreffende antiseptische Kraft, wie mit verschiedenen Bacterien nachgewiesen worden ist. Cholerabacillen werden schon von einer Lösung von 1 Phenosalyl auf 1000 Wasser in einer Minute getödtet; am widerstandsfähigsten ist der Staphylococcus pyogenes aureus, der erst von einer 1 %ig. Lösung innerhalb einer Minute getödtet wird. Die Giftigkeit des Phenosalyls ist bedeutend geringer als die der Carbolsäure; um den Tod herbeizuführen, muss man Thieren 38,5 Centigramm auf jedes Kilogramm Körpergewicht einspritzen. Zu chirurgischen Zwecken wird das Phenosalyl in 1 %iger Lösung angewendet und zwar zur Desinfection der Hände und Instrumente, zu Abspülungen. Die leicht herstellbare, nicht unangenehm riechende Lösung zeigt keine ätzende Wirkung auf die Instrumente und wirkt nicht reizend auf die Haut; die Schleimhäute bleiben glatt und schlüpfrig und werden nicht ausgetrocknet wie nach Spülungen mit Carbolsäure oder Sublimat. Das Phenosalyl ist bei Entbindungen, zu Blasenspülungen und auch in der Augenheilkunde (als wässrige 5 % ige Lösung oder als 0,5 % ige Salbe mit Vaselin) mit Erfolg angewendet worden.

Tribromphenolquecksilberacetat (Hydrargyrum tribromphenoloaceticum) ist ein aus feinen nadelförmigen, gelben Krystallen bestehendes, sehr voluminöses Pulver. Spec. Gew. 1,59. Quecksilbergehalt 29,31 %. Nach den Erfahrungen von G. Ullmann ist das Tribromphenolquecksilberacetat gleich dem Resorcinquecksilber ein sehr wirksames und mildes Injectionspräparat. Es wird

---

1) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 2) Wiener Med. Bl. 1893, 329. 3) Nach früheren Mittheilungen (s. Jahresber. 1892, 404) bestand das Phenosalyl aus 9 Th. Carbolsäure, 1 Th. Salicylsäure, 2 Th. Milchsäure und 0,1 Th. Menthol.

nach Ullmann in folgender Formel verordnet: Hydrargyri tribromphenolo-acet. 6,5, Paraffini liquidi 18,0 (0,5 cc = 0,039 g Metall.) Die Emulsion muss unmittelbar vor dem Gebrauch gut umgeschüttelt werden. Es gelange stets nicht mehr als 0,5 cc der Suspension an einer Stelle zur Injection. Die Injectionen werden wöchentlich einmal vorgenommen; die in einer Sitzung injicirte Menge soll nicht mehr als 1 cc der Suspension = 0,078 Metall betragen. [1])

Von den *Wismuth-Phenolen*, welche die Firma Dr. F. v. Heyden in Radebeul darstellt, scheinen nach der Deutsch. Med. Ztg. besonders Cresol-Wismuth, Betanaphthol-Wismuth, Phenol-Wismuth und Tribromphenol-Wismuth für die Darm-Antisepsis erprobenswerth. Die genannten neuen Präparate, die auch für den äusserlichen Gebrauch vor Jodoform und Dermatol Vorzüge haben sollen, sind geruch- und geschmacklose, neutrale, unlösliche Pulver. [2])

Das *Tribromphenol-Wismuth*, welches die Firma Dr. F. von Heyden in Radebeul nach patentirtem Verfahren herstellt, bildet ein gelbes, neutrales, unlösliches Pulver, frei von Geruch und Geschmack, fast ungiftig, indifferent gegen die empfindlichen Schleimhäute der Verdauungsorgane. Es enthält 49,5 % Wismuthoxyd und 50 % Tribromphenol mit einander verbunden. Das Tribromphenol-Wismuth wirkt auf den Organismus wenig, auf Kommabacillen dagegen so stark giftig, dass Hueppe [3]) die Wirkung als nahezu specifisch gegen die Cholerabacterien erklärt.

Die *Phenolate des Wismuths* werden erhalten, wenn zu der Lösung des Alkaliphenylats eine Lösung von Wismuthsubnitrat gegeben wird; der gleich sich abscheidende Niederschlag ist basisches Phenolat. Neutrales Wismuthphenolat von der Formel $(C_6H_5O)_3Bi$ würde 42,7 % Bi enthalten', das durch Fällung erhaltene Präparat weist aber einen Wismuthgehalt von 72,5 % auf, mit 22 % Phenol, entsprechend der Formel $(C_6H_5O)_2BiOH + Bi_2O_3$. Trimbromphenol-Wismuth ist nach $(C_6H_2B_3O)_2BiOH + Bi_2O_3$ mit 44,8 % Bi und 51 % Tribromphenol, Metacresol-Wismuth nach $[C_6H_4(CH_3)O]_3Bi + 3Bi_2O_3$ mit 76 % Bi und 15,7 % Metacresol, β-Naphtol-Wismuth nach $(C_{10}H_7O)_3Bi+3Bi_2O_3$ mit 71,6 % Bi und 23 % Naphtol zusammengesetzt. Zu den pharmakologischen Versuchen wurden von F. A. Jassenski [4]) die genannten Präparate mit Ausnahme des Tribromphenol-Wismuths herangezogen. Es ergab sich, dass sie alle drei sich im Magen unter Einfluss der Salzsäure des Magensaftes in ihre Componenten spalten; den Magen unzersetzt passirte Theile erleiden im Dünndarm eine weitere Zerlegung. Das abgespaltene Phenol, ebenso das Cresol gelangt im Magen-Darmcanal vollständig zur Resorption und wird, mit Schwefelsäure bezw. Glykuronsäure gepaart, durch den Harn ausgeschieden; vom Naphtol gelangt nur

1) Bericht von E. Merck 1893, Jan. 2) Pharm. Centralh. 1893, 115. 3) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 162. 4) Durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 437.

ein Theil in den Harn, der Rest wird mit dem Koth ausgeschieden. Bei den an Menschen ausgeführten Versuchen konnte Wismuth im Harn niemals nachgewiesen werden, im entsprechenden Hundeharn liessen sich geringe Mengen davon auffinden. Alle drei Präparate zeichnen sich durch relative Ungiftigkeit aus: Dosen pro die von 2 g beim Menschen, 10 g beim Hunde, die 3 Wochen hindurch gegeben wurden, liessen keinerlei schädliche Nebenwirkungen erkennen. — Die mit dem Phenol- und β-Naphtol-Wismuth angestellten klinischen Versuche lieferten recht befriedigende Ergebnisse. In 6 Fällen von acutem Magen-Darmkatarrh erfolgte nach Tagesdosen 1—3 g Heilung in 2—5 Tagen, bei chronischen Katarrhen erwies sich die β-Naphtolverbindung als von besonders günstiger Wirkung. Mit Erfolg wurden die Präparate noch bei Lebercirrhosis angewendet, beeinflussten auch in günstiger Weise die Symptome beim Magenkrebs.

Phenacetin. Untersuchungen von H. Helbing und F. W. Passmore[1]) welche dieselben mit Handelsproben des Phenacetin Riedel vorgenommen haben, ergaben, dass dasselbe in ungefähr 80 Th. siedenden Wassers und 2 Th. siedenden Alkohols löslich ist. Die durch fractionirte Krystallisation gewonnenen Krystalle ergaben übereinstimmend den Schmelzpunct des Deutschen Arzneibuches 135°. Die Krystalle lösten sich in Schwefelsäure völlig farblos und verbrannten ohne Rückstand. Auch ergab das Präparat alle Identitätsreactionen, welche im Arzneibuch vorgeschrieben sind. Von Acetanilid ist das Riedelsche Phenacetin völlig frei. Die Abwesenheit von Oxydationsproducten des p-Amidophenetols, welche der Acetylirung hätten entgangen sein können, wiesen H. und P. durch Zusammenschmelzen mit dem fünffachen Gewicht Chloralhydrat nach, wobei eine violette Färbung nicht eintrat.

Lactophenin soll nach Merck's Market-Report ein Phenacetin sein, in dem die Acetylgruppe durch Milchsäure ersetzt ist. Es soll als Ersatz für Phenacetin Verwendung finden, vor dem es durch grosse Löslichkeit in Wasser (45 %) ausgezeichnet ist.

Neue Farbreactionen der Mischungen von Phenacetin, Methacetin und Hydracetin mit einem Chininsalze theilte T. Gigli[2]) mit. Flückiger giebt in seinem Buche „Reactionen" an, dass gesättigte wässrige Phenacetin- oder Methacetinlösungen, mit gleichviel Chlorwasser verdünnt, auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak eine röthliche bis braune Färbung annehmen. Die Färbung erscheint mit Phenacetin langsam, mit Methacetin aber schneller und stärker. Nach Gigli nimmt, wenn man in derselben Weise die wässrige Lösung einer Mischung von Phenacetin oder Methacetin mit einer kleinen Menge eines Chininsalzes behandelt, die Mischung sogleich eine schöne blaue Färbung an. Die Reaction lässt sich am besten erhalten, wenn die Mischung auf 1 Th. Phenacetin $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$

1) Apoth. Ztg. 1893, 113. 2) Selmi 3, 6; durch Chem. Ztg. Repert. 1893, 368.

Th. Chininsulfat enthält. Man kann etwa 0,1 g der Mischung in einem Probirglase mit 5 cc Wasser schütteln, 8 bis 10 Tropfen starkes Chlorwasser hinzufügen und sodann 2 bis 3 Tropfen Ammoniak. Auch kann man vor dem Zusatze der genannten Reagentien die Mischung der zwei in Wasser vertheilten Körper zum Sieden erhitzen, um das Phenacetin zu lösen, sodann erkalten lassen, filtriren und mit dem Filtrat in angegebener Weise den Versuch anstellen. Hydracetinlösung giebt mit Chlorwasser eine gelbe Färbung, die der Zusatz einer kleinen Menge Ammoniak noch verstärkt. Wird aber derselbe Versuch mit der Lösung einer Mischung von Hydracetin und einer kleinen Menge schwefelsauren Chinins angestellt, so erhält man eine schön rothe Färbung. Andere in ihrer chemischen Constitution dem Phenacetin und Methacetin näherstehende Körper, wie Acetanilid, Exalgin u. s. w., geben, in derselben Weise behandelt, für sich allein keine Färbung, und mit Chininsulfat gemischt, nur die für Chinin charakteristische Grünfärbung.

p-Phenetidin. Eine neue *Darstellungsweise des p-Phenetidins* haben die Höchster Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning sich patentiren lassen: dieselbe beruht auf der Vereinigung von Amidophenolen mit Benzaldehyd und Aetherificirung der entstehenden Benzylidenverbindung. Man versetzt 14,5 Th. salzsauren p-Amidophenols, welche in 100 Th. Wasser gelöst sind, mit 13,6 Th. krystallisirten Natriumacetats und 10,6 Th. Benzaldehyd unter starkem Rühren. Es beginnt sofort die Ausscheidung der Benzylidenverbindung des p-Amidophenols. Da die hierbei mitentstehende freie Essigsäure diese Verbindung, wenn auch nur in geringerem Maasse löst, neutralisirt man die freie Säure zweckmässig nach einiger Zeit mit Natron und filtrirt nach etwa einstündigem Rühren die Benzylidenverbindung ab. Zur Aethylirung derselben werden 12 Th. mit 10 Th. 95 %ig. Alkohols, 6,8 Th. Natronlauge (von 35,6 % NaOH) in einem Autoklaven 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Aethylirung erfolgt leicht und vollständig. Die äthylirte Verbindung krystallisirt nach Erkalten des Bombeninhalts in schönen, derben, gelblichen Prismen aus. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht in warmem Alkohol, Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Durch Mineralsäuren wird die Verbindung sofort zersetzt in Benzaldehyd und Phenetidin. Man unterwirft die mit Säuren zersetzte Verbindung der Destillation mit Waserdampf. Benzaldehyd geht mit dem Dampf über. Aus der rückständigen salzsauren oder schwefelsauren Lösung wird nach der Filtration das Paraphenetidin durch Krystallisiren des salzsauren bezw. schwefelsauren Salzes oder nach Zusatz von Natron durch Ausschütteln mit Aether oder Benzol gewonnen.

Salicylaldehyd-p-Phenetidin (Malakin). Das Malakin, $C_6H_4(OC_2H_5)N = CH(C_6H_4)OH$, ist dem Phenacetin (Acet-Para-

1) Pharm. Centralh. 1893, 67.

Phenetidin) nahe verwandt, es ist Salicylaldehyd-Paraphenetidin, aus welchen beiden Stoffen es durch Condensation entsteht. Das Malakin, welches also nicht, wie von anderer Seite angegeben, identisch ist mit Saliphen, d. i. Salicyl-Phenetidin, bildet kleine, hellgelbe feine Nädelchen, die bei 92° schmelzen; es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol. In kohlensauren Alkalien ist es unlöslich, es löst sich aber mit gelber Farbe in Natronlauge; schwache Mineralsäuren (z. B. 0,3 %ige Salzsäure) zersetzen es unter Bildung von Salicylaldehyd und Para-Phenetidin. Bei dem Einnehmen von Malakin ist bereits nach 20 Minuten die Salicylreaction im Harn zu führen. Das Malakin enthält ungefähr 50 % Salicylaldehyd. [1])

Jaquet [2]) empfiehlt das Malakin als Antirheumaticum, Antineuralgicum und langsam und milde wirkendes Antipyreticum.

Dulcin (p-Phenetolcarbamid) wurde zuerst von Berlinerblau durch Erhitzen von salzsaurem p-Phenetidin und Kaliumcyanat gewonnen. Nach einem neueren von Berlinerblau entnommenen Patente lässt man zwecks Darstellung des Körpers 1 Mol. Kohlenoxychlorid auf 2 Mol. p-Phenetidin einwirken und bringt das entstandene chlorhaltige Zwischenproduct mit Ammoniak zusammen, worauf eine Auswechselung des Chloratoms gegen Amid erfolgt. H. Thoms [3]) ist nun auf einem anderen und vortheilhafteren Wege zu p-Phenetolcarbamid gelangt. Fleischer hat zuerst nachgewiesen, dass gewöhnlicher Harnstoff mit Anilin in der Hitze in der Weise reagirt, dass unter Ammoniakabspaltung Monophenylharnstoff gebildet wird. Es war zu erwarten, dass sich auch das p-Phenetidin gegenüber dem Harnstoff in analoger Weise verhalten würde. Thoms fand diese Voraussetzung bestätigt. Wurden äquimolekulare Mengen von p-Phenetidin und Harnstoff bei 160° einige Stunden lang erhitzt, so erfolgte unter Ammoniakabspaltung die Bildung von p-Phenetolcarbamid. An Stelle des freien Phenetidins kann man auch das salzsaure Salz verwenden und dieses mit der äquimolecularen Menge Harnstoff zusammenschmelzen, um p-Phenetolcarbamid zu erhalten. Als Nebenproduct entsteht hierbei Ammoniumchlorid. Auch beim Kochen der wässrigen Lösungen von salzsaurem Phenetidin und Harnstoff wird p-Phenetolcarbamid gebildet. Aber selbst bei Verwendung eines Ueberschusses an Harnstoff lässt sich bei diesen Reactionen die nebenhergehende Bildung des Disubstitutionsproductes, des Diparaphenetolharnstoffs, nicht vermeiden. Dieser Körper wurde früher von Thoms auf anderem Wege erhalten (s. Jahresber. 1892, 407). Das Diparaphenetolcarbamid ist ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol schwer löslicher, bei 224° schmelzender Körper, welcher im Gegensatz zum Monosubstitutionsproduct nicht süss schmeckt. Dieses Diparaphenetolcarbamid lässt sich aber, wie Thoms fand,

1) Apoth. Ztg. 1893, 507 u. 513; Pharm. Ztg, 1893. 704. 2) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 1893, 609. 3) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 133.

nahezu quantitativ in das p-Phenetolcarbamid überführen, wenn man äquimoleculare Mengen jenes und gewöhnlichen Harnstoffs im Autoklaven einigen Stunden lang bei 160° erhitzt. Es findet zufolge dieser Reaction gleichsam ein Ausgleich des einen Phenetidinrestes gegen eine Amidgruppe statt. Thoms versuchte nun ferner, auch andere Derivate der Kohlensäure in Reaction treten zu lassen, und stellte fest, dass sowohl carbaminsaures Ammonium, wie kohlensaures Ammonium mit Diparaphenetolcarbamid im Autoclaven bei 160° erhitzt p-Phenetolcarbamid lieferten. Verwendet man gleiche Moleküle der betreffenden Körper, so spalten sich in ersterem Falle 1 Mol. Wasser, in letzterem 2 Mol. Wasser ab. Die Ausbeuten an p-Phenetolcarbamid bei diesen Verfahren sind aber nur sehr mässige, was darin seinen Grund hat, dass, wie Thoms experimentell nachweisen konnte, das sich abspaltende Wasser unter Druck auch zerlegend auf das Diparaphenetolcarbamid einwirkt, indem dasselbe unter Entwickelung von Kohlensäure in p-Phenetidin zurückverwandelt wird. In gleicher Weise erleidet auch das Monosubstitutionsproduct, das Dulcin, durch Wasser unter Druck eine Zerlegung, indem hierbei neben p-Phenetidin saures Ammoniumcarbonat gebildet wird. — Thoms beschreibt das p-Phenetolcarbamid, welches seiner hervorragenden Süssigkeit wegen den Namen Dulcin erhalten hat — die Süsskraft beträgt mit der des Rohrzuckers verglichen nach Zuntz 1 : 200 — als farblose Nadeln, die bei 173—174° schmelzen. Der von Berlinerblau für das p-Phenetolcarbamid angegebene Schmelzpunct 160° ist unrichtig. Das Dulcin löst sich bei 15° wie 1 : 800 in Wasser und wird von 50 Th. kochendem Wasser aufgenommen. In Alkohol von 90 % ist es 1 : 25 löslich. Erhitzt man Dulcin über seinen Schmelzpunct, so wird es unter Ausstossung ammoniakalischer Dämpfe in Diparaphenetolcarbamid übergeführt. Als Kriterien der Reinheit kommen für das Dulcin die Farblosigkeit der Krystalle, der Schmelzpunct und die Eigenschaft, sich in kalter conc. Schwefelsäure farblos zu lösen, in Betracht. Dulcin in Krystallen und Pulver, und Dulcintabletten (0,025 Gramm Dulcin enthaltend), die für Diabetiker mit Mannit als Verdünnungsmittel versetzt werden, bringt die Firma J. D. Riedel in den Handel, welche das Verfahren zur Darstellung von Dulcin in Deutschland zum Patent angemeldet und in einigen Ländern bereits patentirt erhalten hat.

Thoms hat bereits früher nachgewiesen, dass beim Erhitzen von Diparaphenetolcarbamid mit Harnstoff oder carbaminsaurem Ammonium oder kohlensaurem Ammonium im Autoklaven bei 160° Dulcin im Sinne folgender Gleichung gebildet wird:

$$CO{<}{NHC_6H_4OC_2H_5 \atop NHC_6H_4OC_2H_5} + CO{<}{NH_2 \atop NH_2} = 2\,CO{<}{NHC_6H_4OC_2H_5 \atop NH_2}$$

Diese Reaction wurde von ihm in der Weise erklärt, dass bei der Einwirkung beider ähnlich constituirter Körper eine Auswechslung analoger Atomcomplexe zwecks Herstellung eines Gleichgewichtszustandes stattfände. Demnach erschien es nicht unmöglich, noch eine andere Deutung des erwähnten chemischen Vorganges zu formuliren. Während bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Kohlensäure auf Diparaphenetolcarbamid Dulcin entsteht, war es wahrscheinlich, dass auch Ammoniak allein unter geeigneten Bedingungen das Disubstitutionsproduct zersetzen würde:

$$CO{<}^{NHC_6H_4OC_2H_5}_{NHC_6H_4OC_2H_5} + NH_3$$
$$= CO{<}^{NHC_6H_4OC_2H_5}_{NH_2} + C_6H_4(OC_2H_5)NH_2$$

Und in der That haben erneute von H. Thoms[1]) angestellte Versuche diese Annahme bestätigt. Bringt man ein Gemisch von Diparaphenetolcarbamid, Ammoniumchlorid und trockenem Calciumoxyd (in starkem Ueberschuss) in ein Rohr, schmilzt dieses zu und erhitzt es während 4 Stunden auf 170°, kocht nach dem Erkalten den Rückstand mit Wasser aus, so krystallisirt aus dem Filtrat unter Abscheidung von Phenetidin Dulcin heraus. Es war somit gezeigt worden, dass Ammoniak eine Phenetidingruppe abzuspalten vermag, und man kann daher die zwischen Diparaphenetolcarbamid und Harnstoff sich vollziehende Umsetzung auch in folgender Weise erklären: Harnstoff erleidet beim Erhitzen auf 160° eine Zersetzung in Cyanursäure und Ammoniak, und letzteres vermag das Diparaphenetolcarbamid in Dulcin und Phenetidin zu zerlegen. Wenn nun nachgewiesen werden könnte, dass Cyanursäure mit Diparaphenetolcarbamid oder Phenetidin bei höherer Temperatur und höherem Druck gleichfalls reagirte, dann wäre noch eine andere Deutung für die Dulcinbildung aus dem Disubstitutionsproduct und Harnstoff gefunden. Wie Versuche aber lehrten, wirkt Cyanursäure weder auf Diparaphenetolcarbamid noch auf Phenetidin unter den gegebenen Bedingungen ein. Die beim Erhitzen von Diparaphenetolcarbamid und Harnstoff erhaltenen guten Ausbeuten an Dulcin machen es daher wenig wahrscheinlich, dass nur das abgespaltene Ammoniak sich hieran betheiligt, sondern sprechen vielmehr zu Gunsten der von Thoms geäusserten Ansicht, dass eine Auswechslung analoger Atomcomplexe bei dieser Reaction stattfindet. Doch hält Thoms diese Ansicht auch jetzt noch nicht für eine endgültig erwiesene, sondern wird versuchen, diese Verhältnisse durch neue Versuche klar zu stellen. Des Weiteren berichtete Thoms über das Verhalten des Dulcins beim Erhitzen für sich und mit Lösungsmitteln. Die Feststellung dieses Verhaltens war besonders aus dem Grunde wichtig, weil dadurch die Frage entschieden wurde, ob sich mit Dulcin versetzte wässrige oder alkoholische, zum Genuss bestimmte

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 205.

Flüssigkeiten kochen lassen, ohne dass die Süsskraft eine Einschränkung erleidet. Es hat sich nun herausgestellt, dass beim Kochen des Dulcins mit Wasser thatsächlich eine theilweise Spaltung desselben erfolgt. Kocht man 2 g Dulcin mit 120 g destillirtem Wasser am Rückflusskühler, so beginnt schon nach 10—15 Min. die Flüssigkeit sich zu trüben. Die Trübung nimmt schnell zu, und es scheidet sich ein weisser, unlöslicher Körper ab, der als Diparaphenetolcarbamid charakterisirt werden konnte. Nach 12stündigem Kochen wurden 0,55 g = 27,5 % dieses Körpers erhalten, während im Filtrat Ammoniumcarbonat nachgewiesen werden konnte. Es wurde bei Ausführung dieses Versuches die Beobachtung gemacht, dass die Hauptmenge des Diparaphenetolcarbamids schon innerhalb der ersten Stunde des Kochens gebildet war. Die weitere Zersetzung wurde in dem Grade verlangsamt, als sich Ammoniumcarbonat bildete. Giebt man gleich vom Anfange an Ammoniumcarbonat zur Flüssigkeit, so tritt die Zersetzung des Dulcins beim Kochen mit Wasser erst nach längerer Zeit ein. Andere Ammoniumsalze, wie z. B. Ammoniumchlorid, sind ohne Einwirkung auf die Zersetzung des Dulcins. Dieses eigenthümliche Verhalten des Ammoniumcarbonats kann praktisch nutzbar gemacht werden, wenn es darauf ankommt, mit Dulcin versüsste Flüssigkeiten längere Zeit zu erhitzen. Um einer Zersetzung des Dulcins vorzubeugen, kann man dann eine kleine Menge Ammoniumcarbonat zugeben, welche von irgend einem nachtheiligen Einfluss kaum sein dürfte. Erwähnenswerth ist es auch, dass die Löslichkeit des Dulcins in Flüssigkeiten, die Ammoniumcarbonat enthalten, eine grössere ist, als bei Abwesenheit desselben. Die zersetzungshemmende Eigenschaft des Ammoniumcarbonats gegenüber dem Dulcin ist natürlich keine absolute. Werden 2 g Dulcin, 2 g Ammoniumcarbonat und 6 g Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden lang auf 160° erhitzt, so spaltet sich das Dulcin vollständig. Auch Alkohol übt einen retardirenden Einfluss auf Dulcin aus. Wird Dulcin mit 25 %ig. Alkohol gekocht, so beginnt erst nach 2stündigem Kochen eine Zersetzung sich bemerkbar zu machen. 10 %iger Alkohol vermag beim Kochen mit Dulcin die theilweise Zersetzung desselben während 40 Minuten aufzuhalten. Thoms nennt das Diparaphenetolcarbamid die stabile, das Monoparaphenetolcarbamid die labile Form des substituirten Harnstoffes und behält sich vor, auch andere substituirte Harnstoffe in ähnlicher Richtung zu untersuchen.

Ueber die *physiologische Wirkung des Dulcins auf den Thierkörper* hat J. Stahl[1]) Versuche angestellt. Auf Grund seiner Untersuchungen gelangt Stahl zu dem Schlusse, dass das Dulcin, auch bei fortgesetzten, recht beträchtlichen Gaben, irgend welche Schädigungen in dem thierischen Organismus nicht hervorruft. Erst bei sehr grossen, in praxi nicht zur Anwendung kommenden

1) Ber. der pharm. Ges. 1893, 141.

Gaben treten störende, jedoch bei Aussetzung weiterer Gaben bald wieder verschwindende Nebenerscheinungen auf. — Zu ähnlichen Resultaten ist übrigens auch Kossel gelangt, der über seine an Hunden und Kaninchen vorgenommenen Fütterungsversuche mit Dulcin in der Physiologischen Gesellschaft zu Berlin am 7. April 1893 berichtete. Dosen bis zu 2 g wurden von Kaninchen von 1800 bis 2000 g Körpergewicht gut vertragen, ebenso von Hunden Dosen bis zu einer Menge von 0,1 g pro Kilo Körpergewicht auch bei wiederholter Einführung. Grössere einmalige Gaben von 4 g und 10 g Dulcin riefen nach Kossel bei Hunden Symptome des Uebelbefindens hervor, die jedoch bald wieder schwanden. Fortgesetzte Gaben von 2 g, später 4 g täglich, bewirkten Verfall bei den Thieren, der bei weiterer Einführung des Dulcins zum Tode geführt haben würde. Nach Einstellung weiterer Gaben erholten sich die Thiere ziemlich schnell. Hierbei ist, wie Kossel ausführt, zu bedenken, dass 2 g Dulcin 400 g Zucker entsprechen, und dass bei abnorm hohen Gaben wohl kein Genussmittel ohne Schädigung ertragen wird. — Auch Paschkis (Therap. Bl. 1893, No. 8) fand, dass Kaninchen und Hunde 1 g pro die ohne Schaden ertrugen. — Ewald hat Einführungen des Dulcins in den menschlichen Organismus vorgenommen. Störende Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. Es wurden Mengen bis zu 1,5 g Dulcin pro die genommen. Im Gegensatz zum Saccharin, das bei fortgesetzter Eingabe wegen seines „künstlich süssen" Geschmackes von den Patienten nur ungern auf die Dauer genommen wird, ist das Dulcin bisher gut vertragen und seines rein süssen Geschmackes wegen stets gern genommen worden.

Valzine ist nichts Anderes als Dulcin. [1])

Ueber den Nachweis des Dulcins s. Nahrungs- und Genussmittel.

Verfahren zur Darstellung von Lactylderivaten des Methylanilins, Aethylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins. D. R.-P. No. 70250, chemische Fabrik von Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel. Die Basen werden mit Milchsäureestern, Milchsäureanhydrid oder mit Lactid, oder die milchsauren Salze der Basen werden auf eine Temperatur zwischen 130—180° erhitzt; die erhaltenen Schmelzen werden nach eventueller Entfernung von unveränderten Basen mittels Wasserdampfs mit Thierkohle gereinigt. Die Lactylderivate sind krystallisirende Verbindungen, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und zeichnen sich durch hervorragende antipyretische Eigenschaften aus.

Darstellung von Acetyl- und Propionylverbindungen der p-Oxyphenylurethane oder deren Aether. D. R.-P. 69328 für E. Merck in Darmstadt. Genannte Verbindungen sollen sich durch stark antipyretische und analgetische Wirkungen auszeichnen. Die Darstellung der Acetylverbindungen geschieht durch Acetylirung der entsprechenden p-Oxyphenylurethane bez. deren Aether,

1) Pharm. Ztg. 1893, 474.

welche erhältlich sind durch Einwirkung von Chlorkohlensäurealkylester auf p-Amidophenol, bezw dessen Aether. Benutzt man an Stelle der Essigsäure, des Essigsäureanhydrids oder Acetylchlorids die Propionsäure, das Propionsäureanhydrid oder das Propionylchlorid, so erhält man die entsprechenden Propionylverbindungen.

Die letzteren sowohl wie die Acetylverbindungen sind wohl charakterisirte, gut krystallisirende Körper, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Schon 0,5 g dieser Verbindungen genügen, um die Fiebertemperatur um 3 bis 4° herabzusetzen.

Sedatin ist ein neues patentirtes Sedativum, und zwar *p-Valerylamidophenetol.* Zur Darstellung lässt man Paraamidophenetol und Valeriansäure, Valerylchlorid oder Valeriansäureanhydrid oder auch Paraamidophenetolchlorhydrat und Natriumvalerianat auf einander einwirken; das Sedatin ist ein in feinen Nadeln krystallisirender Körper vom Siedepunct 350—360°, der in Benzin wenig löslich, in Aether, Chloroform, Aceton sehr wenig löslich, in heissem Aethyl- und Methylalkohol löslich, in kaltem weniger löslich ist. (Der Name „Sedatin" ist früher schon einmal als Synonym für Antipyrin benutzt worden.) [1])

Darstellung von p-Aethoxyphenylhydrazin und p-Aethoxyhydracetin. D. R.-P. 68719 für J. D. Riedel in Berlin. Das Verfahren besteht darin, dass man p-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaure Salze aus ihren Lösungen durch Kochsalz fällt und darauf mit alkoholischer Salzsäure fällt. Aus dem so gewonnenen Chlorhydrat des p-Aethoxyphenylhydrazins gelangt man zum p-Aethoxyhydracetin, indem man entweder durch Fällen mittels Alkali, Natriumacetat u. s. w. das freie Hydrazin darstellt und dieses mit Eisessig digerirt, oder indem man direct das salzsaure Salz unter Zufügung der erforderlichen Menge Natriumacetat mit Eisessig behandelt. Das p-Aethoxyhydracetin bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose, bei etwa 140° schmelzende Prismen und soll als Antipyreticum Verwendung finden.

Darstellung von Para-Methoxyphenylhydrazin und Para-Methoxyhydracetin. D. R.-P. No. 70459 für J. D. Riedel in Berlin. (Zusatz zum Patente No. 68719). An Stelle der p-äthoxyphenylhydrazinsulfonsauren Salze in dem Verfahren des Hauptpatentes werden die entsprechenden Methoxyverbindungen (aus p-Amidoanisol in üblicher Weise gewonnen) aus ihren Lösungen durch Mineralsalze gefällt und darauf mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Das p-Methoxyphenylhydrazin

$$C_6H_4{<}{NH.NH_2 \; (4) \atop OCH_3 \; (1)}$$

krystallisirt in farblosen bis gelblichen Prismen vom Schmelzpunct 65° C. Die daraus in bekannter Weise gewonnene Acetylverbindung, das p-Methoxyhydracetin:

1) Rundsch. 1893, 497.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.NHCOCH_3 & (4)\\ OCH_3 & (1)\end{matrix}$$

krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen oder dicken Prismen vom Schmelzpunct 133,5° C.

Aromatische Guanidine, beziehentlich Abkömmlinge solcher, und zwar das Diparaphenetylguanidin

$$C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4OC_2H_5\\ =NH\\ \diagdown NHC_6H_4OC_2H_5\end{matrix}$$

und das Diparaanisolguanidin

$$C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4OCH_3\\ =NH\\ \diagdown NHC_6H_4OCH_3\end{matrix}$$

hat W. Kinzel [1]) dargestellt. Das Diparaphenetylguanidin krystallisirt in glasglänzenden farblosen Nadeln vom Schmelzpunct 122,5°, das Diparaanisolguanidin in zarten prismatischen Nadeln vom Schmelzpunct 153,5°. Die Körper sind sehr schwer in Wasser löslich und besitzen, besonders auch die löslichen Salze, einen sehr bitteren Geschmack. Von Alkohol werden die freien Basen sehr leicht aufgenommen, von Aether schwer. Man erhält die Körper durch Entschwefeln des fein zerriebenen Diparaphenetylthioharnstoffs, beziehentlich des Diparaanisolthioharnstoffs in einer alkoholisch-ammoniakalischen Vertheilung mittels frisch gefällten Quecksilberoxyds.

Die *Darstellung von Diparaphenetylguanidin*, *sowie seines Benzolderivates* ist J. D. Riedel in Berlin patentirt worden (D. R.-P. 66550). Diphenetylthioharnstoff, aus para-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff dargestellt, wird in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Ammoniak mittels frisch gefällten Bleihydroxydes oder Quecksilberoxydes entschwefelt. Das Diparaphenetylguanidin schmilzt bei 122,5° und löst sich in ca. 100 Th. heissen Wassers und in 2 Th. Alkohol. Das Sulfat schmilzt bei 203°, das Golddoppelsalz bei 144—144,5° und das Platindoppelsalz bei 209—210°. Durch Acetylisirung erhält man das Monoacetyldiparaphenetylguanidin (Schmelzp. 165°) und durch Benzoylirung das entsprechende Benzoylproduct (Schmelzp. 184°). Das Diparaphenetylguanidin sowie sein Benzoylderivat sind für medicinische Anwendung bestimmt.

Acetyl-p-oxyphenylurethan (Neurodin), $C_6H_4<\begin{matrix}OCOCH_3\\ NHCOOC_2H_5\end{matrix}$, empfiehlt v. Mering [2]) als Antineuralgicum. Dasselbe bildet farb- und geruchlose Krystalle, welche in 1400 Th. kalten Wassers, in 140 Th. heissen Wassers löslich sind und bei 87° schmelzen. Dasselbe setzt in Gaben zu 0,5 die Temperatur durchschnittlich um 2,5—3° C. herab. Zur antineuralgischen Wirkung sind Gaben

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 14; Pharm. Ztg. 1893, 24. 2) Therap. Monatsh. 1893, No. 12.

von durchschnittlich 1 g erforderlich. Störende Nebenwirkungen traten nicht ein. — Nachdem sich Neurodin als Antineuralgicum bewährt, dem nebenbei prompte, zuweilen aber etwas schroffe antipyretische Wirkung zukommt, wurde p-Oxyphenylurethan in der Weise chemisch verändert, dass der Wasserstoff in der Hydroxylgruppe durch Aethyl ersetzt wurde. Das hierbei entstehende Product, p-Aethoxyphenylurethan, wurde, da es in einigen fieberhaften Krankheitsfällen die Temperatur sicher herabsetzte, sich aber nicht ganz frei von störenden Nebenwirkungen zeigte, acetylirt. Der auf diese Weise erhaltene Körper besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ NCOCH_3 . COOC_2H_5 \end{matrix}$; es ist somit *Acetyl-Aethoxyphenylcarbaminsäureäthylester* und wird von v. Mering seiner milden fieberwidrigen Wirkung wegen *Thermodin* genannt. Es besteht aus weissen Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind, bei 86—88° schmelzen und sich in 450 Th. Wasser von 20° C. lösen. Verf. bezeichnet es als das beste Fiebermittel der bisher dargestellten Amidophenolderivate; in allen den zahlreichen Fällen seiner Anwendung traten Temperaturherabsetzungen von 2,0—2,5° ein, bei Dosen von 0,5 g. Uebele Nebenwirkungen wurden auch hier nicht bemerkt. Bei Phthisikern und Kindern setzt man die Dosis zweckmässig auf 0,3 g herab.

Cresolum purum liquefactum bringt die chemische Fabrik von H. Nördlinger[1]) in Bockenheim in den Handel. Nördlinger bezeichnet sein Präparat auch als Cresolhydrat und giebt ihm die Formel $C_6H_4 . CH_3 . OH + H_2O$; daraus ist wohl zu entnehmen, dass das Präparat ein seiner Lösungsfähigkeit entsprechendes Maximum von Wasser gelöst enthält. Wie Versuche zeigten, ist eine 2,5 %ige wässrige Lösung durch einfaches Schütteln leicht herzustellen. Der Preis des Cresolum purum liquef. ist ungefähr der dreifache der Carbolsäure. Angesichts des Umstandes, dass Cresol nach Gruber dreimal so kräftig antiseptisch wie Carbolsäure wirkt, so dass man nur 1 %ige Lösungen davon braucht, würde sich das Cresol im Verbrauch eben so theuer wie Carbolsäure stellen.

Tricresol. Mit diesem Namen belegt die chemische Fabrik auf Actien[2]) (vorm. E. Schering) in Berlin das von Verunreinigungen befreite natürliche Cresolgemisch aus Steinkohlentheeröl. Die genannte Firma hat gefunden, dass die scheinbare Schwerlöslichkeit des Rohcresols in Wasser nur durch Gegenwart von Verunreinigungen bedingt ist, denn das von denselben befreite Tricresol ist in grösserem Verhältniss in Wasser löslich, als es für chirurgische Zwecke nöthig ist, da in der chirurgischen Praxis 0,5 bis 1,0 %ige Lösungen angewendet werden. Aus diesem Grunde bedarf das Tricresol auch nicht des Zusatzes eines Lösungsmittels, wie es in allen Cresolpräparaten des Handels vor-

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 755. 2) Pharm. Centralh. 1893, 722.

handen ist. Nach Schulze ist das durchschnittliche Verhältniss der drei Isomeren im Cresol folgendes: m-Cresol = 40, o-Cresol = 35, p-Cresol = 25 %. — Das Tricresol, das Gemisch dieser drei isomeren Cresole, ist eine wasserhelle, klare Flüssigkeit von angenehmem creosotähnlichem Geruche; das specifische Gewicht beträgt 1,042 bis 1,049 bei 20° und das Sieden erfolgt zwischen den Graden 185 bis 205. In Wasser löst sich Tricresol zu 2,2 bis 2,55 % zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit; wird 1 cc Tricresol mit 2,5 cc Natronlauge versetzt und 50 cc Wasser hinzugefügt, so erhält man eine klare wasserhelle Flüssigkeit. Fränkel und Gruber stellten fest, dass eine 1 %ige wässrige Lösung des Tricresols einer 3 %ig. wässerigen Phenollösung an Desinfectionswerth gleichkommt. Die wässrigen Tricresollösungen bleiben klar, sie greifen die Instrumente nicht an und machen die Hände des Operateurs nicht schlüpfrig wie das Lysol und nicht taub wie Phenollösungen.

Die ständige Commission[1]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches hat in den Nachtrage zu demselben die Artikel *Cresolum crudum (Rohes Cresol)* und *Liquor Cresoli saponatus* in folgender Fassung aufgenommen:

Cresolum crudum.

Rohes Cresol.

„Gelbliche bis gelbbraune, klare, brenzlich riechende neutrale, in Wasser nicht völlig, leicht in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

Werden 10 cc rohes Cresol mit 50 cc Natronlauge und 50 cc Wasser in einem 200 cc fassenden Messcylinder mit Stöpsel geschüttelt, so sollen nach längerem Stehen nur wenige Flocken sich abscheiden. Nach nunmehrigem Zusatz von 30 cc Salzsäure und 10 g Natriumchlorid soll die ölartige Cresolschicht, welche nach vorherigem Schütteln beim Stehen sich oben sammelt, 8,5 bis 9 cc betragen.

Werden 0,5 cc der abgeschiedenen Cresole mit 300 cc Wasser geschüttelt und mit 5 cc Eisenchloridlösung versetzt, so tritt eine blauviolette Färbung ein."

Liquor Cresoli saponatus.

Cresolseifenlösung.

Ein Theil rohes Cresol 1

und

Ein Theil Kaliseife 1

werden bis zur klaren Lösung erwärmt.

Klare, gelbbraune Flüssigkeit.

Als *Cresol 50 %ig, wasserlöslich,* bringt die chemische Fabrik von Dr. F. Raschig in Ludwigshafen a. Rh. ein Gemisch von Rohcresol (100 %iger roher Carbolsäure) mit Schmierseife in den Handel, welches durch Verdünnung mit Wasser auf das zehnfache Gewicht die vom Reichsgesundheitsamt empfohlene „Carbolseifenlösung" giebt. Es liegt also ein ganz ähnliches Präparat vor, wie es das bekannte Sapocarbol der Eisenbütteler chemischen Fabrik vorstellt, dem im Laufe der Zeit eine grosse Anzahl verschiedener solcher Präparate, wie Lysol, Cresolseife, Phenolin, Cresolsaponat, Sapocresol gefolgt sind.[2])

1) Apoth. Ztg. 1893, 617. 2) Pharm. Centralh. 1893, 236.

Ueber den *Desinfectionswerth des Raschig'schen Cresols und des Heyden'schen Solveols gegenüber der reinen Carbolsäure* hat Vahle[1]) Versuche angestellt. Darnach stehen Lösungen von Raschig's Cresol in ihrer Wirksamkeit auf Eitererreger und Milzbrandsporen mit gleichprocentigen Lösungen reiner Carbolsäure ungefähr auf gleicher Höhe bezw. übertreffen dieselben stellenweise. Lösungen von Heyden's Solveol werden hingegen in ihrer Wirkung auf Eitererreger, ganz besonders aber auf Milzbrandsporen von den gleichprocentigen Lösungen der Carbolsäure nicht unerheblich überflügelt.

Zur *Werthbestimmung der Cresolpräparate* des Handels hat A. Schneider[2]) nachstehende Methode ausgearbeitet, welche mit Rohcresol, sowie mit sämmtlichen Cresolpräparaten des Handels leicht gelingt: 1 g des Cresolpräparates wird auf einem Uhrglase genau abgewogen, mit Wasser in ein Kölbchen gespült und dieses bis zur Marke 100 cc mit Wasser aufgefüllt. Nachdem der Inhalt des Kölbchens kräftig durchgeschüttelt worden ist, werden 1 bis 2 Messerspitzen pulverigen Kalkhydrats zugefügt und mehrere Male kräftig geschüttelt, bis die Flüssigkeit nach kurzem Stehen und Absetzen des Niederschlages klar erscheint. Hierauf wird filtrirt und 1 cc des klaren farblosen Filtrates (entsprechend = 0,01 g des Cresolpräparates) in ein kleines Kölbchen gegeben, 1 cc verdünnte Salpetersäure zugesetzt und das Kölbchen auf das Wasserbad gestellt. Nach 3—5 Min. wird das Kölbchen vom Wasserbade genommen, sein schwach gelblich gefärbter Inhalt in einen Glascylinder gegossen, das Kölbchen mit Wasser nachgespült, zu der Flüssigkeit im Glascylinder ungefähr 5 cc Salmiakgeist (oder Natronlauge) und soviel Wasser gegeben, dass die nunmehr nach dem Ammoniakzusatze tiefgelbe Färbung der Flüssigkeit derjenigen gleich ist, welche man erhielt, indem man 0,01 g eines als Norm dienenden Rohcresols ebenso wie vorstehend behandelt und schliesslich auf 500 cc Flüssigkeit gebracht hatte. Aus den Flüssigkeitsmengen (gleiche Färbung in gleichgestalteten Glascylindern vorausgesetzt) ergiebt sich der Cresolgehalt des untersuchten Cresolpräparates mit Leichtigkeit, indem man das als Norm dienende Cresol = 100 % setzt. Bei denjenigen Cresolpräparaten, welche als Lösungsmittel Cresolabkömmlinge, wie Cresolschwefelsäure, cresotinsaures Natron, Cresoxylessigsäure, sowie Cresolnatrium enthalten, werden dieselben nach der beschriebenen Methode natürlich mitbestimmt, da sie bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Nitroproducte geben. Es ist deshalb nöthig, in diesen Fällen den auf das Lösungsmittel entfallenden Theil in einem besonderen Versuche zu ermitteln und von der gefundenen Gesammtmenge abzuziehen, um die als freies Cresol einzig in Frage kommende Menge zu finden. Die hierzu auszuführenden Arbeiten sind ebenfalls sehr einfache und werden in einem zweiten Theile dieser Arbeit mitgetheilt werden, ebenso die in

---

1) Hyg. Rundsch. 1893, III, 901. 2) Pharm. Centralh. 1893, 716.

den Cresolpräparaten des Handels gefundenen Mengen Cresol. Das als Norm dienende Cresolgemisch hatte Verfasser in folgender Weise dargestellt: Ein mit verdünnter Natronlauge fast klar mischbares Rohcresol (sogen. 100 %ige rohe Carbolsäure) wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, um Pyridine zu entfernen, dann nach dem Waschen mit Wasser in Natronlauge gelöst, stark mit Wasser verdünnt und filtrirt, um Kohlenwasserstoffe wegzuschaffen, das klare Filtrat mit Schwefelsäure übersäuert, die Flüssigkeit ausgesalzen, das abgeschiedene Cresolgemisch mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert. Bei weiteren, demnächst mitzutheilenden Versuchen wird Verf. das von der Chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering in Berlin dargestellte Tricresol, ein gereinigtes, natürliches Cresolgemisch des Steinkohlentheers, als Norm benutzen, um ein besseres Durchschnittspräparat zu besitzen.

Stockmeyer und Thurnauer [1]) erörterten die Frage der *Gehalts- und Werthbestimmung, sowie des Desinfectionswerthes der rohen Carbolsäure* und ziehen folgende Schlussfolgerung: „Berücksichtigt man die gesammten, aus den angestellten Versuchen hervorgehenden Ergebnisse, so steht unzweifelhaft fest, dass sich wegen des nicht zutreffenden Gehaltes an Carbolölen, die sog. 100 %ige rohe Carbolsäure nur bedingungsweise für Desinfectionszwecke eignet, während die geringgradigeren rohen Carbolsäuren dafür nicht in Betracht kommen können. Denn hält man daran fest, dass zwecks Erzielung einer genügenden Desinfectionswirkung eine Lösung von bestimmtem Gehalt verwendet werden muss, so können hierzu keineswegs Substanzen von so verschiedener Abstammung, Zusammensetzung, verschiedenen Löslichkeitseigenschaften u. dergl. Benutzung finden, wie man denselben in den rohen Carbolsäuren des Handels begegnet. Die ganze Desinfection wird dadurch illusorisch und läuft geradezu darauf hinaus, dass lediglich durch den Geruch nach Desinfectionsmitteln eine gewisse Beruhigung geschaffen wird. Da aber die rohen Carbolsäuren andererseits höchst wichtige und wirksame Desinfectionsstoffe enthalten, so wäre es gewiss angezeigt, wenn sich ausnahmslos die Fabriken mit der Weiterverarbeitung der Rohcarbolsäuren befassen und daraus eine Reihe von Cresolpräparaten u. s. w. herstellen würden, von denen man sowohl hinsichtlich des Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen als auch ihrer Anwendung von vornherein überzeugt sein kann, dass die beabsichtigte Desinfection auch wirklich erreicht wird."

Gehe u. Co [2]) führen aus, dass die übliche *Prüfung der rohen Carbolsäure* mit concentrirter Natronlauge keinen Aufschluss über den Wassergehalt der Säure giebt, der nicht selten 10 % beträgt; auch sind bei der in der Regel gewählten hohen Concentration der Natronlauge die Kohlenwasserstoffe nicht erkennbar, da sie gelöst bleiben und sich erst bei weiterem Verdünnen

---

1) Chem. Ztg. 1893, No. 8 u. 9. 2) Handelsber. 1893, Apr.

mit Wasser als mehr oder minder starke Trübung zu erkennen geben. Auf der anderen Seite schiesst man mit der Forderung, dass die Säure den angegebenen Procentgehalt als wirkliches Phenol (C_6H_5OH) enthalten müsse, über das Ziel hinaus. Nach dem Dafürhalten von Gehe u. Co. müsste es genügen, nach dem Vorschlage von Lohmann (s. Jahresbericht 1892, 410) die rohe Carbolsäure einer fractionirten Destillation zu unterwerfen, die bei 180 bis 200° übergehenden Phenole mit dem drei- bis vierfachen Gewichte Natronlauge (15 %ig) zu mischen und die unlöslichen Antheile der Lauge durch Petroläther zu entziehen. Nach dem auf diese Weise erhaltenen, in der Natronlauge löslichen Antheil sollte man den Procentgehalt der Carbolsäure berechnen und sie dementsprechend classificiren, nicht aber nach den sogenannten Handelsprocenten. Einer Säure, die vornehmlich die niedriger siedenden Phenole enthält, wäre der Vorzug zu geben.

Versuche zur Löslichmachung des Holztheers und der rohen Carbolsäure mit Hülfe von Colophonium und Aetznatron hat Ed. Hirschsohn [1]) angestellt und gefunden, dass hierbei Birkentheer sich wesentlich anders verhalte als Tannentheer. Für Birkentheer ist es nöthig auf 100 Th. 50 Th. Colophon und 6—8 Th. Aetznatron in 12—16 Th. Wasser gelöst zu verwenden. Man erhält dann eine dickflüssige Lösung, welche mit der 10fachen Menge Wasser eine im durchfallenden Lichte klare, im auffallenden Lichte opalisirende Lösung giebt. Tannentheer, im gleichen Verhältniss behandelt, giebt hingegen eine dickflüssige, kaum giessbare Masse, die sich in Wasser nur trübe löst. Als beste Mischung ergiebt sich vielmehr für Tannentheer das Verhältniss von 10 Th. Colophonium, 6—7,5 Th. Aetznatron und 12—15 Th. Wasser auf 100 Th. Theer. Zur Löslichmachung der sogenannten 100 %igen rohen Carbolsäure sind auf 100 Th. 50 Th. Colophonium, 6—8 Th. Aetznatron und 12—16 Th. Wasser am geeignetsten. Hirschsohn giebt diesen Präparaten vor Lysol und anderen ähnlichen Präparaten den Vorzug, weil dieselben vortheilhaft ohne weitere Einrichtungen auf leichte und billige Weise herzustellen und bequem zu verwenden sind. Die dazu nöthigen Substanzen sind überall, in Zeiten der Epidemie auch auf dem flachen Lande leicht zu beschaffen und die Präparate jedenfalls wirksamer als reiner Theer und unvermischte rohe Carbolsäure. Bacteriologische Versuche mit diesen Präparaten sind augenblicklich im Gange. Zur Lösung des Colophoniums in Birkentheer und in roher Carbolsäure ist eine Erwärmung nicht unbedingt erforderlich; sie vollzieht sich auch bei Zimmertemperatur, wenn öfter umgeschüttelt wird. Um aber rascher zum Ziele zu kommen, kann man auch erwärmen und dann die Aetznatronlösung hinzufügen.

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 8 u. 9.

Ed. Hirschsohn[1]) hat seine Versuche zur Löslichmachung des Holztheers und der rohen Carbolsäure auch auf die Verwendung von Oelsäure zu diesem Zwecke ausgedehnt und gefunden, dass man Tannentheer sowohl wie rohe 100 %ige Carbolsäure, nicht aber Birkentheer durch Oelsäure löslich machen kann. Dieselben Gewichtsverhältnisse wie bei der Verwendung von Colophonium führen auch hierbei zum Ziele. Zur Darstellung von Cresolum crudum solubile sind 100 Th. rohe sog. 100 %ige Carbolsäure mit 50 Th. roher käuflicher Oelsäure zu mischen und dann eine heisse Lösung von 8 Th. technischem Aetznatron in 16 Th. Wasser zuzusetzen und gut zu mischen, wobei sich die ganze Mischung erwärmt. Um Pix Pini solubilis darzustellen, werden 100 Th. Tannentheer mit 10 Th. roher Oelsäure gemischt und eine heisse Lösung von 8 Th. rohen Aetznatron in 16 Th. Wasser hinzugegeben. Welche von beiden Lösungen, solche mit Colophon oder solche mit Oelsäure bereitete, bacteriologisch wirksamer sei, hat Hirschsohn noch nicht untersucht. Er glaubt, dass die Colophoniumlösung eine stärkere Wirkung äussern werde.

Zur *Verwendung des Holztheers* theilt Edm. Stern[2]) Folgendes mit: Lässt man Pix liquida oder eine andere Theersorte an einem warmen Orte wenige Wochen ruhig stehen, so sondert sich die Masse in zwei Schichten, eine obere, dünnere, sirupöse und eine untere nur 2 oder 3 cm hohe dickbreiige, oft mit knolligen Brocken untermischte. Das Verhalten dieser beiden Schichten zu Spiritus ist ein verschiedenes. Meist ist die Mischung trübe, es liegt also keine Solution, sondern nur Suspension vor. Selten erhält man eine klare, „glanzhelle“ Lösung und seltsamerweise grade mit der unteren, dicken Schicht. Sehr constant ist jedoch das therapeutische Verhalten des aus beiden Schichten hergestellten Theerspiritus. Der „untere“ Theerspiritus erregt fast ausnahmslos mehr oder weniger heftige Entzündung, der „obere“ wird allemal gut vertragen und führt zu dem gewünschten Effect. Diese Versuche erklären zur Genüge, warum man durch Mischen von Theer und Spiritus und nachfolgendes Filtriren kein reizloses Präparat erhält. Stern's Vorschrift zur Herstellung eines guten Theerpräparates lautet daher: Man lasse eine beliebige Theersorte an einem warmen Orte in gut verschlossener Flasche einige Wochen ruhig stehen, dekanthire sodann die oberen zwei Drittel vorsichtig und mische sie mit Spiritus zu gleichen Theilen.

Eine vergleichende *Untersuchung von Creolinen* (Creolin Pearson und Creolin der chemischen Fabrik Eisenbüttel-Braunschweig) hat W. Reuss[3]) ausgeführt.

A. Gawalowski[4]) unterzog das *Cresolin und Lysol* einer kritischen Betrachtung und kommt dabei zu dem Schlusse, dass

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893 No. 10. 2) Therap. Monatsh. 1893, No. 8. 3) Pharm. Ztg. 1893, 424. 4) Allg. österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. 1893, No. 1.

Creolin dem Lysol in seinem Gehalte an wirksamen Bestandtheilen um das Vierzigfache überlegen sei.

C. Arnold[1]) unterwirft die Arbeit Gawalowski's einer kritischen Betrachtung und sieht sich auf Grund eigener Untersuchungen zu dem Urtheil veranlasst, dass der Gehalt an wirksamen Bestandtheilen, also an zwischen 187 und 210° siedenden Phenolen bei dem Lysol mindestens das Doppelte beträgt, als beim Creolin, was sich auch beinahe schon aus den angeführten, vergleichenden Analysen Gawalowski's selbst ergiebt, und dass demnach auch die desinficirende Kraft des Lysols die des Creolins um das Doppelte übertreffen muss.

Die Arbeit von Arnold veranlasste eine Polemik darüber, welchem der beiden Präparate der Vorzug zu geben sei; auch die Frage der Giftigkeit oder Ungiftigkeit wurde eingehend erörtert und Mittheilungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Creolins und Lysols daran geknüpft. Die diesbezüglichen Veröffentlichungen von Max Dahmen[2]), von Schiller-Tietz[3]), sowie von A. Cantzler[4]) können an dieser Stelle nur erwähnt werden.

Reich[5]) verlangt, dass jede Orginalflasche des *Lysols* die Aufschrift „Nicht unverdünnt anzuwenden“ tragen solle.

Saprol. Die chemische Fabrik von H. Noerdlinger in Bockenheim garantirt für ihr Saprol einen Mindestgehalt von 40 % Cresol. Die Feststellung des Cresolgehalts erfolgt nach folgender Methode Spindler's: 50 cc Saprol werden mit 50 cc Benzin vermischt und das Gemisch so lange wiederholt mit warmer 10 %iger Natronlauge ausgeschüttelt, bis die Lauge keine phenolartigen Körper mehr aus dem Saprol-Benzingemisch auszieht, d. h. so lange, bis die Lauge nach dem Uebersättigen mit Salzsäure keine Abscheidung von Oeltröpfchen mehr giebt. Die alkalischen Auszüge werden vereinigt und zweimal mit Benzin ausgeschüttelt, um mitgerissene Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Nun wird die Cresollösung mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und Kochsalz zugefügt, bis ein Theil des Kochsalzes ungelöst bleibt. Die sich abscheidenden Cresole werden von der Kochsalzlösung getrennt und in wasserfreiem Zustande gewogen. Der Cresolgehalt wird bezogen auf Gewichtstheile Saprol in Gewichtsprocenten ausgedrückt.[6])

Zur *quantitativen Bestimmung der Cresole in mit Saprol behandelten Flüssigkeiten* hat F. Keppler[7]) ein maassanalytisches Verfahren angegeben.

Ueber *Saprol und die Saprolirung der Desinfectionsmittel;* von Scheurlen.[8]) — Ueber *Saprol, ein neues Desinfectionsmittel;* von A. Keiler.[9])

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 242. 2) ebenda 399 u. 478. 3) ebenda 429. 4) ebenda 703. 5) Therap. Monatsh. 1892, 678. 6) Pharm. Centralh. 1893, 409. 7) Arch. f. Hyg. XVII, 51—56. 8) ebenda 35—50. 9) ebenda 57—79.

Während Scheurlen der Ansicht ist, dass wir mit dem neuen Princip der Erniedrigung des specifischen Gewichtes unserer Desinfectionsmittel, welches er die „Saprolirung“ nennt, einen bedeutenden Schritt in der Praxis der Grubendesinfection weitergekommen sind, ist Keiler zu einem entgegengesetzten Urtheil gelangt.

Ueber die *antiseptische Wirkung des Saprols* hat auch A. Pfuhl [1]) Versuche angestellt.

Crelium (oder Sapol al Cresolo) scheint ein den bekannten Cresolseifen-Gemischen ähnliches Präparat zu sein, welches von A. Bertelli & Co. in Mailand in den Handel gebracht wird. [2])

Cresapol ist ein neuer Name für Cresolseife.

Damköhler [3]) in Bremen liefert unter dem Namen *Cresolsaponat* als Ersatz des Lysols ein Gemisch aus gleichen Theilen Schmierseife und rohem Cresol.

Ein *Verfahren, Cresole in Wasser löslich zu machen,* ist nach Pharm. Post von der Firma Schülke und Mayr in Hamburg (den Inhabern des Lysolpatentes) zum Patent angemeldet worden; dasselbe besteht in Zusatz von Glycerin [4]).

Unter dem Namen *Cresylkalklösung* kommt jetzt ein Cresolpräparat in den Handel, welches nach Angaben von Fodor hergestellt wird [5]).

Calcium cresotinicum. Unter diesem Namen wird der aus gleichen Theilen Kalkmilch und Cresol bestehende, von Fodor empfohlene Cresolkalk beschrieben [6]). (Diesem Präparat wäre richtiger die Bezeichnung Calcium cresylicum zu geben, denn kresotinsaurer Kalk [Calcium cresotinicum] ist doch etwas anderes!)

Phenoline ist ein neuer, im Western Druggist aufgetauchter Name für eins der zahlreichen Präparate, welche mit Hülfe von Kaliseife löslich gemachte rohe Carbolsäure darstellen [7]).

Phenolkalkwasser. Danilewsky [8]) berichtet über eine neue Desinfectionsflüssigkeit. 3 Theile gebrannter Kalk werden mit 5 bis 6 Theilen Wasser übergossen und der so entstehende Kalkbrei mit 2 Th. Theer durch Rühren gemengt. Die hellgraue Masse wird mit Wasser angerührt und nach dem Absitzen die darüber stehende klare braunrothe Lösung (das Phenolkalkwasser) für Zwecke der groben Desinfection verwendet; Jawein hat die desinficirende Kraft dieser Flüssigkeit erprobt. (Was in jener Veröffentlichung als neue Entdeckung geschildert ist, findet seit vielen Jahren bei der Desinfection der Fäkalien nach dem System von Süvern Anwendung. Die Süvern'sche Masse besteht aus 100 Aetzkalk, 33 Chlormagnesium, 8 Theer, 1000 Wasser; zum Gebrauche wird diese Masse mit Wasser verdünnt. Anmerkg. der Red. d. Pharm. Centralh. 1893, 599.)

---

1) Zeitschr. f. Hyg. u. Infectionskrankh. 1893, Heft 2; Apoth. Ztg. 1893, 566. 2) Pharm. Centralh. 1893, 409. 3) Pharm. Centralh. 1893, 129. 4) ebenda 496. 5) ebenda 509. 6) Ber. v. E. Merck, 1893, Jan. 7) Pharm. Ztg. 1893, 151. 8) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 613.

Resol ist ein neues Desinfectionsmittel, welches erhalten wird durch Verseifung von 1000 Th. Holztheer mit 9 Th. Aetzkali unter Hinzufügung von 200 Th. eines indifferenten Körpers z. B. Holzgeist [1]).

Pixol. Ebermann und Raptochewski [2]) haben ein wasserlösliches Holztheerpräparat hergestellt, dem sie den Namen Pixol gegeben haben. 3 Theile Holztheer werden mit 1 Theil Kalischmierseife mässig erwärmt und mit 3 Theilen 10 %iger Kalilauge in kleinen Antheilen und unter häufigem Umrühren vermischt. Das Präparat ist vollkommen klar, dunkelbraun und von der Consistenz eines dicken Sirups und mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die desinficirende Kraft 5 %iger Pixollösungen soll derjenigen gleichstarker Lösungen von Cresolseifenpräparaten wie Lysol, völlig gleichkommen und vor diesen neben grösserer Wohlfeilheit auch einen angenehmen Geruch besitzen.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins [3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme von Solveol und Solutol in folgender Fassung:

Solveolum.
Solveol.

Braune, klare, ölartige, etwa 25 % Cresole enthaltende Flüssigkeit von 1,153 und 1,158 spec. Gew., neutraler Reaction und mildem theerartigem Geruche, welcher beim Verdünnen mit Wasser fast verschwindet. Sie ist klar löslich in Alkohol, sowie in 3 Theilen Wasser; auf Zusatz von mehr Wasser trübt sich die Lösung. Salzsäure bewirkt reichliche Abscheidung von Cresol.

Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Solutolum.
Solutol.

Braune, klare, ölartige, stark ätzende Flüssigkeit von 1,166—1,170 spec. Gew., stark alkalischer Reaction und theerartigem Geruche. Sie ist mit gleichen Gewichtstheilen Wasser klar mischbar und giebt beim Eingiessen in 10 Theile Wasser eine trübe, kurze Zeit emulsionsähnlich bleibende Flüssigkeit. 5 cc erfordern 18,5—19,5 cc Salzsäure zur Neutralisation.

Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Benzoparacresol ist analog dem Benzonaphtol und dem Benzosol zusammengesetzt und soll von sehr intensiv antiseptischer Wirksamkeit sein. Es wird nach Petit [4]) dargestellt, indem man benzoësaures Natrium auf Paracresol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid einwirken lässt. Aus Alkohol krystallisirt das Präparat in schönen Krystallen von schwach ätherischem Geruch. Sein Schmelzpunct liegt bei 70—71°. Es ist leicht löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. Alkohol von 95 % Gehalt löst ca. 4 % bei 20° und Alkohol von 60 % 0,15 %.

Europhen (Isobutylorthokresoljodid). Die Commission des Deutschen Apothekervereins [5]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme von Europhen in folgender Fassung:

1) Pharm. Centralh. 1893, 722. 2) Pharm. Ztg. 1893, 167. 3) Apoth. Ztg. 1893, 418 u. 419. 4) Nouv. Remèd. 1893 No. 4 durch Pharm. Ztg. 1893, 144. 5) Apoth. Ztg. 1893, 419.

Europhenum.
Europhen.

Leichtes, hellgelbes amorphes Pulver von schwach aromatischem Geruch, welches schon bei Wasserbadwärme zu einer braunen, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt und beim stärkeren Erhitzen violette Dämpfe entwickelt. In Weingeist, Aether, Chloroform, sowie auch in fetten Oelen, löst sich das Europhen mit gelber Farbe; in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Kocht man es mit Wasser, so backt es zusammen, giebt langsam Jod aus und liefert ein farbloses neutral reagirendes Filtrat.

Erhitzt man 0,1 g Europhen unter Luftzutritt, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Schüttelt man es mit Wasser und filtrirt, so muss ein Filtrat erhalten werden, welches neutral reagirt und durch Silbernitratlösung nicht verändert wird.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Da das Europhen, wie auch das Aristol (und analoge Jodverbindungen) wenig charakteristische Merkmale darbietet, könnte die Aufnahme einer Jodbestimmung, die allerdings scharf hervortretende Unterschiede zwischen diesen Verbindungen darbieten würde, in Frage kommen, und sie ist in der That von einer Seite angeregt. Da indessen eine solche Bestimmung zu ihrer Ausführung immerhin einige Gewandtheit in der organischen Analyse voraussetzt, wurde die Aufnahme einer solchen für zu weitgehend gehalten und nicht befürwortet, zumal auch Europhen durch seine leichte Löslichkeit in Weingeist sich genügend von Jodol und von Aristol unterscheidet.

Creosotcarbonat (Creosotal) wird nach Brissonet[1]) dargestellt: In eine Lösung von natrirtem Creosot leitet man einen Strom von Chlorkohlenoxydgas, wobei sich das Creosotal absetzt, welches man mit kalter Natronlauge wäscht, um das freigebliebene Creosot zu entfernen. Das Trocknen geschieht bei mässiger Wärme. Man kann auch mit alkoholischer Lösung operiren und das gebildete Creosotal mit Wasser ausfällen. Der chemische Vorgang ist ein einfacher. Alle Componenten des Creosots, das Guajacol, Creosol, Cresol, Phlorol, Phenol, Dimethyläther des Propylpyrogallols, enthalten ein durch Natrium substituirbares Hydroxyl; das Natrium ist dann seinerseits wieder durch CO ersetzbar. Das Creosotal ist ein bei gewöhnlicher Temperatur dick-, erwärmt dünnflüssiger, bernsteinfarbener, geruchloser, schwach nach Creosot schmeckender Körper, welcher in Wasser unlöslich, in Glycerin schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich ist, das spec. Gew. 1,165 besitzt, und zu ca. neun Zehnteln seines Gewichts aus Creosot besteht. Das Creosotal dient als Ersatz des Creosots, soll die specifische Wirkung des letzteren besitzen, ausserdem aber geschmacklos und leicht resorbirbar sein, auch die Verdauungsthätigkeit nicht störend beeinflussen. Im Darmkanale wird es in Kohlensäure und Creosot zerlegt, welches letztere sich im Harn schon eine halbe Stunde nach dem Einnehmen findet. Während das Creosot nur in relativ geringen Dosen gegeben

1) Rép. de Pharm. 1893 No. 2.

werden kann, werden vom Creosotal 10—20 g pro die ohne Schwierigkeit vertragen.

Die Firma Dr. F. von Heyden Nachfl. in Radebeul bei Dresden macht darauf aufmerksam [1]), dass es sich in dem Körper um das von ihr dargestellte Creosotcarbonat handelt, das der genannte Autor von ihr bezogen hat, was zu erklären er inzwischen nachgeholt hat.

Oleocreosot und Oleoguajacol. Ersterer Körper, der auch als Oelsäure-Creosotester bezeichnet wird, bildet sich nach Diehl, wenn Oelsäure und Creosot in molekularen Mengen zusammengebracht und mit Phosphortrichlorid behandelt werden. Die Reaction beginnt bereits bei 25°, man erhitzt aber das Gemenge im Oelbade auf 135°, bis die anfangs stürmische Reaction beendet ist. Der gebildete, obenaufschwimmende Ester wird von der darunter stehenden Schicht getrennt, mehrmals mit Wasser und mit Sodalösung gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das Oleocreosot bildet eine gelbliche Flüssigkeit von creosotartigem Geschmack, jedoch ohne ätzende Wirkung auf die Zunge; das specifische Gewicht beträgt 0,9501 bei 15°. Das Oleocreosot ist völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in 90 %igem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol, in allen Verhältnissen mischbar mit fetten Oelen, Aether, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff. Mit Hülfe von Gummi oder Eigelb lässt sich das Oleocreosot sehr leicht mit Wasser emulgiren, und die Form der Emulsion ist auch als Arzneiform am empfehlenswerthesten. Durch Einwirkung von Alkalien wird das Oleocreosot gespalten, dasselbe geschieht im Darm. Aus Versuchen von Prevost (Revue médicale de la suisse romandie 1893, Nr. 2) geht hervor, dass das Oleocreosot, in den Magen gebracht oder unter die Haut gespritzt, selbst in solchen Gaben ungefährlich ist, in denen Creosot oder Guajacol in öliger Lösung giftig wirken. In ähnlicher Weise hat Diehl auch ein Oleoguajacol dargestellt, welches sich nach Prevost's Versuchen in therapeutischer Hinsicht wie das Oleocreosot verhält. Die Fabrikation dieser neuen Arzneikörper hat die Firma F. von Heyden's Nachfolger in Radebeul übernommen und das „Verfahren zur Darstellung von Estern der Oelsäure oder Stearinsäure mit Guajacol und dergl.“ sich patentiren lassen (D. R.-P. 70483).

Darstellung hochmolekularer Säureester des Creosots, Guajacols und Creosols. D. R.-P. 71446 für Dr. F. von Heyden Nachfl. in Radebeul bei Dresden. In dem durch das Patent 70483 geschützten Verfahren zur Herstellung der Oelsäure- und Stearinsäureester des Creosots, Guajacols und Creosols werden die genannten Säuren durch die Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Arachin-, Cerotin-, Ricinol-, Leinöl-, Eruca-, Capron- und Sebacinsäure ersetzt. Die neuen Ester sind ölförmige Sub-

1) Apoth. Ztg. 1893, 184.

stanzen und sind frei von dem intensiven Geruch und Geschmack des Creosots, Guajacols und Creosols.

Zur *Darstellung von Oleocreosot* giebt C. Levy [1]) folgende Vorschrift: 74,4 g reines Creosot des Arzneibuches und 169,2 g reine farblose Oelsäure werden in einem Kolben gemischt und dieser in ein Oelbad getaucht. Hierauf werden 27,5 g Phosphortrichlorid in Portionen nach und nach zugesetzt. Nachdem die sich bald von selbst einstellende Reaction vorbei ist, erwärmt man das Oelbad langsam auf 135° C. und erhält es einige Zeit auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten wird das gebildete Oleocreosot vorsichtig von der phosphorigen Säure abgegossen. Das Oleocreosot wird nun in einem geräumigen Schütteltrichter mit destillirtem Wasser gewaschen; anfangs entsteht dabei ein emulsionartiges Gemisch, welches sich bei längerem Stehen klar trennt. Das Rohproduct wird mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser weder sauer reagirt noch Silbernitrat verändert. Um den Ueberschuss von Oelsäure zu entfernen, wird das Oleocreosot öfters mit einer verdünnten Sodalösung (1 : 30) behandelt. Die sich so bildende Seife wird durch öfteres Auswaschen mit Wasser entfernt. Die nun klare, gelbliche, ölige Flüssigkeit wird im Scheidetrichter getrennt und mit trockenem schwefelsauren Natrium geschüttelt, um alles Wasser zu entfernen. Nach längerem Einwirken filtrirt man das Oleocreosot von der Salzmasse ab; letzterer wird das zurückgehaltene Oleocreosot mittels Aether entzogen und dieser dann durch Destillation davon getrennt. Das auf diese Weise dargestellte Oleocreosot stellt eine strohgelbe, ölige Flüssigkeit dar, welche schwach nach Creosot riecht und auf der Zunge nicht ätzend wirkt.

Ueber die *Bestimmung des Creosots in Creosotpillen* und anderen Creosotpräparaten s. Galenische Präparate.

Zur *Prüfung von Creosot und Guajacol* waren bisher fast ausschliesslich physikalische Reactionen gebräuchlich, deren Unzulänglichkeit Béhal und Choay [2]) zur Aufsuchung einer analytischen Methode veranlassten. Das Creosot stellt bekanntlich ein Gemisch verschiedener Phenolderivate dar, von denen die Monomethyläther des Brenzcatechins und Homobrenzcatechins (Guajacol und Creosol) an Menge und Wirksamkeit den Vorrang haben; aber auch einwerthige Phenole, speciell Cresole, sind im Creosot reichlich enthalten. Die Verfasser gingen bei der Ausarbeitung einer Prüfungsmethode von folgenden Gesichtspuncten aus: 1. Bromwasserstoffsäure entmethylirt bei gewöhnlichem Drucke unter gewissen Bedingungen die Methyläther der Phenole vollständig; 2. die Monophenole sind durch Wasserdampf entziehbar, während 3. die Polyphenole durch Wasserdampf nicht entfernbar sind; 4. Aether nimmt aus wässrigen Lösungen das Pyrocatechin und Homopyrocatechin auf; auch die Monophenole können mit Aether

---

1) Journal der Pharm. f. Elsass-Lothr. 1893 No. 8. 2) Compt. rend. CXVI, 197—200.

extrahirt werden; 5. Pyrocatechin und Homopyrocatechin sind durch Benzol trennbar. Auf diese Thatsachen gründet sich das folgende Verfahren:

In 100,0 des zu untersuchenden Creosots, welche in einem Kolben von 250 cc Inhalt mit 15 cc Wasser gemischt sind, wird gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Die Mischung färbt sich schnell weinroth, erwärmt sich und entwickelt Brommethyl. Durch schwaches Erhitzen wird die Entmethylirung unterstützt und in ca. 1 Stunde zu Ende geführt (Sieden der Flüssigkeit ist zu vermeiden). Kenntlich ist das Ende der Reaction an der Erwärmung des vorgelegten Wassers, hervorgerufen durch Absorption von überschüssigem Bromwasserstoff. Die Phenole bringt man sodann in einen Rundkolben von 2 Liter Inhalt und destillirt im strömenden Wasserdampf 1—1,5 Liter über. 1) Den Rückstand im Kolben schüttelt man 3 mal mit Aether aus, wozu man im Ganzen 200 cc verwendet, destillirt den Aether ab und wägt die Menge der Phenole. Sodann löst man dieselben in gleich viel heissem Benzol und lässt erkalten. Nach 2 Stunden saugt man von dem ausgeschiedenen Brenzcatechin ab und wäscht mit wenig Benzol nach. Beträgt das Gewicht der Krystalle weniger als die Hälfte der Dioxybenzole, so muss nochmals umkrystallisirt werden. 1,0 Brenzcatechin entspricht 1,27 Guajacol; ferner ist zu der gewonnenen Menge Brenzcatechin für je 1 Liter Destillat 1,5 g zu addiren, da es in dieser Menge mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wie Versuche ergeben haben. Creosol wird quantitativ bestimmt aus der Differenz obiger zwei Wägungen + 1,7 g für je 1 Liter Destillat, multiplicirt mit 1,12. 2) Im Destillat befinden sich die einwerthigen Phenole, sowie für je 1 Liter Destillat 1,5 Brenzcatechin und 1,7 Homobrenzcatechin. Man schüttelt wie oben mit Aether aus, trocknet die Lösung und destillirt den Aether vorsichtig aus gewogenem Kölbchen ab. Die Gewichtszunahme nach Abzug der berechneten Mengen Dioxybenzole ergiebt die Menge der Monoxybenzole.

Auch auf Guajacol lässt sich das Verfahren anwenden; dieser Körper ist chemisch noch immer nicht vollkommen sicher charakterisirt; zur Stunde wird es als eine bei 200—207° siedende Flüssigkeit von 1,046 bis 1,1171 specifischem Gewicht beschrieben, die Siedepuncte der Handelssorten variiren indessen innerhalb noch viel weiterer Grenzen. Die meisten der von Béhal und Choay untersuchten Muster bestanden nur zur Hälfte aus Guajacol, zur anderen Hälfte aus fremden Phenolen. Um nun die Eigenschaften reinen Guajacols endgültig festzulegen, bereiteten die Verfasser sich solches auf synthetischem Wege durch Methylirung von Brenzcatechin bei 120—130° und Uebertreiben des Reactionsproductes mit Wasserdampf. Nebenher entstandenes Veratrol, Brenzcatechindimethyläther, wird nach Zusatz von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt, das Guajacol aber nach Uebersättigen mit Säure von Neuem überdestillirt. Nachdem es vom Wasser getrennt ist, bringt man es durch starke Abkühlung zur Krystalli-

sation. Die Verfasser charakterisiren dieses reine Product als einen weissen, sehr gut krystallisirenden, bei 28,5° schmelzenden und bei 205,1° siedenden Körper. Die Krystalle sind sehr hart und bilden Prismen des rhomboëdrischen Systems. Einmal geschmolzen bleibt das Guajacol sehr lange in überschmolzenem Zustande. Bei 0° ist das spec. Gew. 1,1534, bei 15° ist es 1,143. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es löslich, so auch in wasserfreiem Glycerin; in officinellem Glycerin ist es dagegen nur in der Wärme löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in öligem Zustande ab. Aus Petroleumäther krystallisirt es sehr gut beim Verdampfen desselben. Das Guajacol besitzt einen süssen Geschmack und ruft auf der Zunge ein adstringirendes Gefühl hervor, ohne die Schleimhaut zu verletzen.

Gehe u. Co. [1]) halten es für nicht unwahrscheinlich, dass die Wirkung des Creosots zum Theil auf der Gegenwart von chinonartigen Körpern beruht, und dass bei zunehmender Reinigung auch die Wirkung zurückgeht. Das erklärt auch den Umstand, dass der Verbrauch an Guajacol nicht entfernt an denjenigen des Kreosots heranreicht; daran würde alsdann auch das krystallisirte Guajacol von Béhal und Choay nichts ändern.

H. Thoms [2]) hat die *Prüfung des krystallisirten Guajacols* auch auf seine Löslichkeit in Wasser, auf seine Farbenreactionen, auf das Verhalten und die Eigenschaften der mit diesem reinen Guajacol erhaltenen und medicinisch verwertheten Abkömmlinge, wie z. B. das Benzoylguajacol (Benzosol) ausgedehnt. Den Schmelzpunct des auf synthetischem Wege gewonnenen Guajacols fand Thoms übereinstimmend mit Béhal und Choay bei 28,5°, den Siedepunct bei 205° C., das spec. Gewicht zu 1,1365 bei 19° C. Die in allen Literaturquellen enthaltene Angabe des spec. Gew. 1,117 bei 15° ist also für reines Guajacol nicht zutreffend, eben so wenig die Löslichkeit in Wasser, welche 1 : 200 betragen soll. Thoms fand 1 : 50. 10 cc einer 1 %igen alkoholischen Lösung des synthetischen Guajacols erfahren durch 1 Tropfen Ferrichloridlösung sofort eine smaragdgrüne Färbung. Verwendet man 1 Tropfen einer auf das 10fache mit Wasser verdünnten Ferrichloridlösung, so tritt zunächst Blaufärbung auf, die schnell in ein Smaragdgrün übergeht. Lässt man 1 Tropfen dieser verdünnten Ferrichloridlösung zu 10 cc einer 0,5 %igen wässerigen Guajacollösung hinzufliessen, so tritt eine schnell verschwindende Blaufärbung ein, die in ein Bräunlichroth übergeht. Auf weiteren Zusatz von Ferrichloridlösung färbt sich die Lösung dunkelbraun. Versetzt man 10 cc der 0,5 %igen wässerigen Guajacollösung mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung und säuert mit Salzsäure an, so entsteht dieselbe bräunlichrothe Färbung, wie beim Ferrichlorid. Beim Vermischen der wässerigen Guajacollösung mit einigen Tropfen Salzsäure und darauffolgend mit wenig Kaliumpermanganatlösung wird eine kirschrothe Färbung erzeugt, die

1) Handelsber. 1893, Apr. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 108.

langsam in ein Bräunlichroth übergeht. Bromwasser bewirkt in der wässerigen Guajacollösung eine rothbraune Fällung. Von besonderem Interesse erschien es, das Verhalten des reinen Guajacols gegenüber concentrirter Schwefelsäure festgestellt zu sehen. Marfori (s. Jahresber. 1891, 401) wollte als charakteristische Reaction für Guajacol die mit concentrirter Schwefelsäure erzielte Purpurrothfärbung angesehen wissen, wohingegen Bongartz (ebenda) feststellte, dass diese Reaction dem reinen Guajacol nicht eigen sei. Letzteres gebe mit Schwefelsäure eine Gelbfärbung. Thoms fand jedoch, dass ein kleiner Krystall Guajacol, mit kalter concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, sich darin farblos löst. Erst beim Erwärmen treten Färbungen auf, die von Gelb in Grün und Rothbraun übergehen. — Das Benzoylguajacol oder Benzosol, für welches Bongartz in der erwähnten Abhandlung den Schmelzpunct 44—45° angab, ist nach und nach reiner von den chemischen Fabriken geliefert worden, so dass zur Zeit Präparate auf dem Markte sind, die bei 56° schmelzen. Diesen Schmelzpunct führt auch B. Fischer in der neuen Ausgabe seiner Neueren Arzneimittel an. Thoms hat aus dem krystallisirten Guajacol ein Benzoylguajacol dargestellt, das aber einen noch höheren Schmelzpunct zeigte, nämlich 59°. — W. Kinzel hebt hervor, dass neuerdings die besseren Sorten Guajacol des Handels ebenfalls einen höheren Löslichkeitscoëfficienten für Wasser zeigten als die früheren Präparate, nämlich 1 : 60 bis 1 : 70.

Ueber *Guajacol und dessen synthetische Herstellungsmethoden.* Vortrag auf der 22. Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins gehalten von Homeyer [1]).

Guajacol-Jodoform. Die Anwendung des Jodoforms zur Einspritzung bei tuberkulösen Gelenkprocessen machte ein anderes Lösungsmittel wünschenswerth als bisher in Anwendung gekommen war (Aether, Chloroform, Oel, Glycerin, mit Kampher gesättigter Alkohol). Winkler benutzt das Guajacol als Lösungsmittel für Jodoform und erzielte mit solchen Lösungen gute Erfolge; Versuche zeigten, dass das Guajacol-Jodoform die Virulenz sowie die Entwickelungsfähigkeit der Tuberkelbacillen aufhebt. Mosetig wendete das Mittel in folgender Zusammensetzung an: Guajacoli 5 Th., Jodoformii 1 Th. Die Einspritzungen sind schmerzlos und rufen kein Fieber hervor. Es wurden bis zu 20 g vorstehender Mischung eingespritzt; grössere Mengen sind zu vermeiden. Eine Verdünnung mit Oel ist nicht zu empfehlen [2]).

Die Commission des Deutschen Apothekervereins [3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme des *Guajacolcarbonats* in folgender Fassung:

Guajacolum carbonicum.
Guajacolcarbonat.

Weisses, krystallinisches, fast geschmackloses, nach Guajacol riechendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver.

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 544. 2) Pharm. Centralh. 1893, 688.
3) Apoth. Ztg. 1893, 419.

Es schmilzt bei 78—84°. Durch alkoholische Kalilauge wird es in Kohlensäure und Guajacol zerlegt, welches durch Zusatz einer Säure in Freiheit gesetzt werden kann.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Darstellung der p-Amidobenzoësäureester des Guajacols und Eugenols sowie der Acetylderivate dieser Ester. D. R.-P. 67923 für J. D. Riedel in Berlin. Guajacol bezw. Eugenol oder Alkali- bezw. Erdalkalisalze derselben werden mit p-Nitrobenzoylchlorid oder p-Nitrobenzöesäureanhydrid behandelt oder man lässt auf ein Gemisch der Phenole bezw. deren Alkalisalze mit p-Nitrobenzoësäure oder deren Salzen Kohlenoxychlorid oder Phosphorpentachlorid bezw. Phosphoroxychlorid oder Sulfurylchlorid oder saure schwefelsaure Alkalien einwirken. Die solcher Art gewonnenen p-Nitrobenzoësäureester sind schwach gelb gefärbte und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Körper. Das p-Nitrobenzoylguajacol schmilzt bei 101 bis 102°, das p-Nitrobenzoyleugenol bei 80,5°. Durch Reduction liefern sie das bei 145° schmelzende p-Amidobenzoylguajacol bezw. das bei 156° schmelzende p-Amidobenzoyleugenol. Die entsprechenden Acetylverbindungen schmelzen bei 179° bezw. 160 bis 161°. Diese sind gleich den nicht acetylirten Amidoverbindungen im Organismus leicht spaltbar und besitzen werthvolle therapeutische Eigenschaften.

Darstellung von Aldehydoguajacolcarbonsäure. D. R.-P. 71162 für Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden. Guajacolcarbonsäure wird in alkalischer Lösung mit Chloroform am Rückflusskühler oder im geschlossenen Kessel erhitzt. Die Aldehydoguajacolcarbonsäure ist zum Unterschied von der angewendeten Guajacolcarbonsäure schwer oder unlöslich in Wasser und Aether; sie dient zur Herstellung von Farbstoffen und durch Kohlensäureabspaltung zur Gewinnung von Vanillin.

Resorcin-Quecksilberacetat (Hydrargyrum resorcino-aceticum) ist ein dunkelgelbes, mässig feinkörniges krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, Fetten und Mineralölen. Spec. Gew. 3,59. Quecksilbergehalt: 68,9 %. Die Formel, deren sich Ullmann zu Injectionszwecken bediente, lautet:

Hydrargyri resorcino-acetici	5,6
Paraffini liquidi	5,5
Lanolini anhydrici	2,0.

1 cc enthält 0,387 Quecksilber [1]).

Resorcinol. Amorphes, braunes, nach Jod riechendes Pulver, aus Resorcin und Jodoform dargestellt.

Resorcin-Wismuth. Bismutum resorcinicum ist ein Pulver von gelblich brauner Farbe, welche durch die an der Luft erfolgende Abscheidung von metallischem Wismuth verursacht ist. Das Resorcinwismuth enthält im Durchschnitt ca. 40 % Bi_2O_3 [2]).

Eucalyptolresorcin ist ein krystallinisches, weisses, in Alkohol

1) Ber. v. E. Merck 1893, Jan. 2) ebenda.

lösliches Pulver. Das Präparat besitzt eine bedeutende antiseptische Kraft; Inhalationen der alkoholischen Lösung gegen Phthisis mit fötidem Auswurf [1]).

Darstellung von Thymacetin. D. R. P. 67568 für Louis und Emil Hoffmann in Leipzig-Lindenau. Zunächst wird p-Nitrothymoläthyläther dargestellt, indem die Salze des p-Mononitrothymols mit Halogenverbindungen des Aethyls behandelt oder mit äthylschwefelsauren Salzen erhitzt werden. Oder der durch Erhitzen von Salzen des Thymols mit äthylschwefelsauren Salzen oder sonst auf bekanntem Wege gewonnene Thymoläthyläther wird durch directes Nitriren oder durch Behandeln der p-Sulfosäure desselben bezw. deren Salze mit Salpetersäure in p-Nitrothymoläthyläther übergeführt. Der Aether ist leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 60—61°. Durch Reduction und Acetylirung erhält man Thymacetin (Acet-p-amidothymoläthyläther) $C_6H_2.CH_3(1).OC_2H_5(3).C_3H_7(4).NHCOCH_3(6)$, welches leicht löslich ist in Alkohol, schwerer in Aether, kaum in Wasser und aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunct 136° krystallisirt. An Stelle der Aethylgruppe kann in den vorerwähnten Verbindungen auch die Methyl- oder Propylgruppe treten. Die Körper sollen als Nervenheilmittel Verwendung finden.

Thymol-Quecksilberacetat. Die bei einem Gehalt von 56,94 % Quecksilber nach früherer Analyse gefundene Zusammensetzung des Hydrargyrum thymolo-aceticum liess keine Aufstellung der Constitutionsformel zu. Nach neueren von E. Merck [2]) angestellten Analysen ergeben sich Zahlen, auf Grund welcher diesem Präparat die nachstehende Formel zukommt:

$$\left.\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix}\right\} Hg + \left.\begin{matrix} CH_3COO \\ C_{10}H_{13}O \end{matrix}\right\} Hg$$

Darstellung von Aethoxyamidoacetylcymidin und dessen Salzen. D. R.-P. 71159 für Chem. Fabrik von Marquart & Schulz in Bettenhausen. Nitrothymol wird in der üblichen Weise alkylirt, das gebildete Aethoxynitrocymol mit Zinn und Salzsäure oder ähnlichen Reductionsmitteln zu der entsprechenden Amidoverbindung, dem Aethoxyamidocymol, ein röthlich gefärbtes Oel, reducirt und dieses in Toluollösung mit Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid unter Rückfluss digerirt. Das so gewonnene Aethoxychlor- (oder brom-) acetylcymidin schmilzt bei 154° und liefert durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck das bei 104—105° schmelzende und in kaltem Wasser unlösliche Aethoxyamidoacetylcymidin. Diese Base, sowie deren in Wasser leicht lösliche Salze sollen in der Medicin Anwendung finden.

Die *Darstellung von nitrirten Eugenyl- und Isoeugenylphenyläthern* haben sich die Höchster Farbwerke patentiren lassen. Lässt man Eugenol oder Isoeugenol bei Gegenwart von Alkali auf nitrirte Halogenbenzole, welche ein bewegliches Halogenatom ent-

1) Ber. v. E. Merck 1893, Jan. 2) Arch. d. Pharm. 1893, 123.

halten, einwirken, so entstehen Körper vom Typus des Phenyläthers $C_6H_5—O—C_6H_5$. So erhält man aus Chlordinitrobenzol vom Schmelzpunct 50° und Eugenol den Eugenyldinitrophenyläther (schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunct 115°), mit Isoeugenol den Isoeugenyldinitrophenyläther in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunct 129—130°. Das Chlortrinitrobenzol vom Schmelzpunct 83° liefert mit Eugenol den Eugenyltrinitrophenyläther (gelbe Nadeln vom Schmelzpunct 80°), mit Isoeugenol den Isoeugenyltrinitrophenyläther (bernsteingelbe Nadeln vom Schmelzpunct 144 bis 146°). Die erwähnten Isoeugenol-Verbindungen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie Oxydationsproducte liefern, aus welchen sich Vanillin abspalten lässt [1]).

c. Aromatische Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Benzoësäure. In dem Entwurf zum Nachtrage des Deutschen Arzneibuches empfiehlt die ständige Commission [2]) zur Bearbeitung desselben für die *Identitätsreaction* folgende Fassung:

„Wird 1 g Benzoësäure mit 50 cc Wasser und 1 cc Normal-Kalilauge übergossen und unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen, so bildet sich in der klar abgegossenen Flüssigkeit, auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung, ein schmutzigrother Niederschlag.“

Silberbenzoat. $C_6H_5COO.Ag$ ist weisses, in heissem Wasser lösliches Pulver [3]).

p-Brom-m-oxybenzoësäure. D. R.-P. 71260 für E. Merck in Darmstadt. Zur Darstellung der p-Brom-m-oxybenzoësäure werden gleiche Moleküle von m-Oxybenzoësäure und Brom in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, auf 30—40° erhitzt. Die Säure ist in heissem Wasser sehr leicht und in kaltem ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus diesem in röthlich gefärbten Spiessen. Sie geht beim Schmelzen mit Aetznatron schon bei 180—220° vollständig in Protocatechusäure über.

Jodosobenzoësäure. D. R.-P. 68574 für die Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Orthojodbenzoësäure entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{cases} JO \\ COOH \end{cases}$, welche als Jodosobenzoësäure bezeichnet wird. Man erhält diese Säure, indem man Orthojodbenzoësäure in rauchender Salpetersäure löst, die Lösung dann aufkocht und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene Säure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein. Sie löst sich ziemlich schwer in Wasser und krystallisirt daraus in kleinen, schwach gelblich gefärbten Blättchen, die unter Zersetzung bei 209° schmelzen. Beim

1) Pharm. Centralh. 1893, 393. 2) Apoth. Ztg. 1893, 618.
3) Ber. von E. Merck 1893. Jan.

Erwärmen mit angesäuerter Jodkaliumlösung reagirt die Jodosobenzoësäure wie folgt:

$$C_6H_4<^{JO}_{COOH} + 2HJ = H_2O + 2J + C_6H_4<^{J}_{COOH}.$$

Es wird also Orthojodbenzoësäure zurückgebildet. Die Jodosobenzoësäure soll als Medicament verwendet werden.

Saccharin. Das bisher im Handel befindliche Saccharin (aus 60 % der allein Süsskraft besitzenden Ortho- und 40 % Para- und Meta-Sulfaminbenzoësäureanhydrid bestehend) war 300 mal so süss wie Zucker; die Firma Fahlberg, List u. Co. in Salbke-Westerhüsen a. Elbe bringt jetzt ein *„raffinirtes" Saccharin* in den Handel, welches aus der reinen Ortho-Verbindung besteht und 500 mal so süss wie Zucker ist. Dasselbe wird auch in löslicher Form als Natriumsalz fabricirt, das letztere, 90 % raffinirten Saccharins entsprechend, ist demnach 450 mal so süss wie Zucker. Um das Verstäuben zu vermeiden, wird neben dem fein gepulverten Präparat auch eine Sorte fabricirt, welche feinkörnig ist [1]).

Ueber den *Nachweis von Saccharin* s. Nahrungs- u. Genussmittel.

Salicylsäure. L. Carcano und P. Cesaris [2]) haben die schon bekannte *Löslichkeit der Salicylsäure* in Boraxlösung nachgeprüft, kommen jedoch auf Grund ihrer Untersuchungen, namentlich mit Rücksicht auf den antiseptischen Werth derartiger Lösungen, zu dem Schlusse, dass eine für antiseptische Zwecke geeignetere Lösung erhalten wird nach der Vorschrift: Acidi borici 12,0, Acidi salicylici 6,0, Aquae 1000,0. Mit einer solchen Lösung waren sie im Stande, frisches Fleisch unter gleichen Versuchsbedingungen besser zu erhalten, als mit 2 %iger Sublimatlösung.

Die geringe *Löslichkeit der Salicylsäure in Wasser* ist häufig ein Hinderungsgrund für ihre Anwendbarkeit. Zur innerlichen Verwendung erhöht man die Löslichkeit bekanntlich durch Zusatz von Ammoniumacetat. Zu äusserlicher Verwendung wird namentlich ein Zusatz von Natriumborat empfohlen. Joudon [3]) theilt mit, dass er 8 %ige wässrige Salicylsäurelösuug vorräthig halte, welche nach folgender Vorschrift bereitet ist: 8 g Salicylsäure werden in 20 g 90 %igem Alkohol gelöst. Andererseits löst man 4 g Natriumborat in 8 g Glycerin. Hierauf mischt man beide Lösungen und fügt unmittelbar darauf soviel destillirtes Wasser hinzu, dass das Gesammtgewicht 100 g beträgt.

Ueber die *Resorption von Salicylsäure durch die Haut* sind durch Bourget [4]) sehr interessante Ermittelungen angestellt worden. Verfasser bereitete Salben, welche 10 % Salicylsäure enthielten, vermischt mit 1. Ungt. Glycerini, 2. Vaseline, 3. Axung.

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 339. 2) Bollet. Chim.-Farm. 1893, 3. 3) Rép. de Pharm. 1893, No. 8. 4) Therap. Monatsh. 1893 Nov.

porci, 4. Lanolin und Ol. terebinth. — Diese Salben wurden in reichlicher Menge um die Hauptgelenke (ohne Verreibung) vertheilt, die letzteren mit einer Flanellbinde verbunden. Der Harn, dessen Absonderung durch heissen Thee befördert wird, wird alle halbe Stunde aufgefangen, bis die Salicylsäure darin erscheint. Der quantitative Nachweis der Salicylsäure im Harn geschah mittels des Elion'schen Verfahrens. 200—250 cc mit Schwefelsäure angesäuerter Harn werden mit 1 Liter Aether ausgeschüttelt; die ätherische Salicylsäurelösung wird darauf mit 100 cc 5 %ig. Natronlauge geschüttelt, wobei das gebildete Natriumsalicylat in wässerige Lösung geht. Mit dem nun salicylfreien Aether wird der Harn ein zweites Mal behandelt und wie vorher verfahren. Die vereinigten wässerigen Natriumsalicylatlösungen werden bis auf einen geringen Rückstand eingedampft, welcher durch Schwefelsäure angesäuert und mit etwas gelöster Stärke, Jodkalium und Bromwasser im Ueberschuss versetzt wird. Nach vollzogener Reaction fügt man schwefligsaures Natron bis zur Entfärbung der Flüssigkeit hinzu und bestimmt das aus der Salicylsäure gebildete unlösliche Tribromphenol, nachdem man es durch Dampf destillirt hat, durch Wägung. Das beste Resultat gab eine Salbe aus Acid. salicyl., Lanolin, Ol, terebinth. aa 10,0 und Axung. 100,0. Schon in der ersten halben Stunde nach der Einreibung war die Reaction sichtbar und ziemlich stark. Die Gesammtmenge der in 24 Stunden absorbirten und eliminirten Salicylsäure schwankte zwischen 0,2 und 1,4 g. Es ergab sich dabei, dass die Haut in der Jugend am absorptionsfähigsten ist, ferner, dass die Haut der Frauen, welche feiner ist als die des Mannes, auch erheblichere Mengen von Salicylsäure resorbirt, endlich, dass blonde oder röthliche Personen eine absorptionsfähigere Haut besitzen, als dunkele.

Aluminiumsalicylat ist von J. D. Riedel dargestellt und unter dem Namen *„Salumin“* in den Handel gebracht worden. Dasselbe ist eine Verbindung von Alaun mit Salicylsäure, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Alkalien leicht löslich. Diese Löslichkeit in Alkalien — die Körperflüssigkeiten sind meist leicht alkalisch — erklärt auch einen Theil der Wirkung der sonst unlöslichen Verbindung. Mit Ammoniak bildet das Salumin ausserdem ein neutrales Doppelsalz, das sowohl in Wasser als in Glycerin löslich ist und sich in concentrirteren Lösungen auch ganz gut hält, während die trockene Verbindung sehr bald durch bis jetzt noch unbekannte Einflüsse Veränderungen erleidet und theilweise in eine ganz (auch in Ammoniak) unlösliche Verbindung übergeht. Das frisch in Wasser oder in Glycerin gelöste Doppelsalz (Aluminium salicyl. ammoniacale) — Saluminium solubile — hat nach Heymann [1]) ausgezeichnete adstringirende Wirkungen. Daneben reizt es die Schleimhäute nicht energisch, wie es die meisten Verbindungen der Salicylsäure thun. Es eignet sich daher ganz besonders zur

1) Apoth. Ztg. 1893, 683.

Anwendung bei den trockenen Entzündungen des Rachens und der Nase.

Lithiumsalicylat. Die ständige Commission[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme dieses Präparats in folgender Fassung:

Lithium salicylicum.
Lithiumsalicylat.

Weisses, geruchloses, krystallinisches Pulver von süsslichem Geschmacke, in Wasser sowie in Weingeist leicht löslich.

Erhitzt, giebt das Salz einen kohligen, mit Säuren aufbrausenden, die Flamme karminroth färbenden Rückstand. Die wässerige Lösung (1 = 20) scheidet auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, in Aether sowie in heissem Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag ab und wird durch wenig Eisenchloridlösung selbst bei starker Verdünnung blauviolett gefärbt.

Die concentrirte wässerige Lösung des Salzes (1 = 5) sei farblos, nach einigem Stehen höchstens schwach röthlich sich färbend, und röthe blaues Lackmuspapier nur schwach. Von Schwefelsäure muss das Salz ohne Aufbrausen und ohne Färbung aufgenommen werden. Die wässerige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. 2 Raumtheile der bezeichneten Lösung, mit 3 Raumtheilen Weingeist versetzt und mit Salpetersäure angesäuert, dürfen auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht verändert werden. Wird der Verbrennungsrückstand von 0,3 g Lithiumsalicylat in 1 cc Salzsäure aufgenommen, und die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft, so muss der verbleibende Rückstand in 3 cc Weingeist klar löslich sein.

Natriumsalicylat. Unter dem Namen *Antirheumaticum* bringt Kamm[2]) eine Verbindung von Natriumsalicylat und Methylenblau in den Handel. Das Präparat bildet dunkelblaue prismatische, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von etwas bitterem, zuletzt kratzendem, an Salicylsäure erinnerndem Geschmack. Fischer empfiehlt das Präparat als Antirheumaticum in Dosen von 0,06 bis 1,0 g in Pillenform 2- bis 3stündlich zu verabreichen. Der Harn färbt sich beim Gebrauche des Mittels blau, später grün, zuweilen tritt die grüne Färbung in Folge der Oxydationsvorgänge im Körper sofort auf.

Quecksilbersalicylate haben H. Lajoux und Alex. Grandval[3]) dargestellt. Bekanntlich bildet die Salicylsäure zwei Kategorien von Salzen: normale und basische. Demnach existiren 4 Quecksilbersalicylate: Das normale salicylsaure Quecksilberoxyd $\left(C_6H_4{<}{}^{CO_2}_{OH}\right)_2Hg$ wird dargestellt, indem man ein gelöstes Quecksilberoxydsalz durch normales salicylsaures Natrium in der Kälte fällt. Es ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich unter dem Einflusse kochenden Wassers in Salicylsäure und basisches Quecksilbersalicylat zersetzt, während das Wasser nach kurzer Zeit schon sauer reagirt

$$\left(C_6H_4{<}{}^{CO_2}_{OH}\right)_2Hg = C_6H_4{<}{}^{COOH}_{OH} + C_6H_4{<}{}^{CO_2}_{O}{>}Hg$$

1) Apoth. Ztg. 1893, 617. 2) Apoth. Ztg. 1893, 597. 3) Journ. de Ph. et de Ch. 1893, Tome XXVIII, 196—199.

Das normale Salicylat ist in Natriumchlorid-, Cyankali- und Jodkalilösung leicht löslich und besitzt im Uebrigen die den Quecksilberoxydsalzen charakteristischen Eigenschaften. — Basisches Quecksilbersalicylat $C_6H_4<{CO_2 \atop O}>Hg$ bereitet man durch Einwirkung von Salicylsäure auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd. Die frühere Darstellungsmethode (Aufkochen einer in Wasser suspendirten Mischung von Salicylsäure und Quecksilberoxyd) erfordert stets einen beträchtlichen Ueberschuss von Säure, den man selbst durch längere Waschungen nicht herauszubringen vermag und der sich bei der verlängerten Operation in Phenol spaltet, wie denn auch etwas Quecksilberoxyd zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Man verfährt deshalb wie folgt: Ohne dass hierdurch das Sieden des Wassers selbst unterbrochen wird, trägt man Salicylsäure in dasselbe ein, agitirt unablässig und fügt nach und nach frisch gefälltes und gut ausgewaschenes, der Säuremenge genau entsprechendes Quecksilberoxyd zu. Das erhaltene Product ist frei von überschüssiger Salicylsäure und bedarf deshalb keines verlängerten Auswaschens, welches aber nöthig ist, wenn man, wie angedeutet, das basische Salicylat durch Aufkochen des normalen Salicylats in Wasser erhalten will. Das basische Salicylquecksilberoxyd ist ein weisses, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlösliches Pulver, das sich unter dem Einflusse der Hitze in Wasser, Kohlensäure, Phenol und Quecksilber zersetzt und beim Glühen einen kohligen Rückstand hinterlässt. Es besitzt nicht die allgemeinen Eigenschaften der Quecksilberoxydsalze, vielleicht kommt die specifische Quecksilberwirkung deshalb nicht zum Ausdruck, weil das Hg-Atom als Kettenglied zwischen dem O-Atom und der Gruppe CO_2 dient. Das in kaltem Wasser suspendirte und der Wirkung des Schwefelwasserstoffstromes unterworfene Salz ändert erst im Verlauf mehrerer Stunden die Farbe, wird zunächst für längere Zeit citronengelb, bräunt und schwärzt sich dann. In der Wärme vollzieht sich dieser Farbenwechsel rascher. Das Präparat löst sich in Lösungen von Schwefelammonium und Alkalisulfiden, ferner ist es in Salmiakgeist, sowie in Lösungen von Natriumhydrat sehr löslich. In Lösungen von Natriumchlorid oder Jodkalium löst es sich viel eher in der Wärme, als in der Kälte. Alle diese Lösungen, selbst die in der Wärme bereiteten, enthalten das unveränderte Salz. Versetzt man die kalten Lösungen mit einem Strom Schwefelwasserstoff, so resultirt der oben bereits erwähnte Niederschlag, der um so rascher erscheint, je concentrirter die Lösung ist, zu gleicher Zeit wird, zumal in der Jodkaliumlösung, etwas Salicylsäure frei. Der entstehende gelbe Niederschlag besteht aus einer Mischung von Schwefelquecksilber und Quecksilbersalicylat. In der Wärme zersetzt concentrirte, warme Salzsäure das basische Salicylat sofort, in der Kälte vollzieht sich dieser Process langsamer. Sehr verdünnte Säuren lösen das Salz als solches in der Kälte unverändert,

Cyankali zersetzt das Salz unter Bildung von Cyanquecksilber, das mit H_2S einen schwarzen Niederschlag bildet.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme des *Quecksilbersalicylats* in folgender Fassung:

Hydrargyrum salicylicum basicum.
Basisch Salicylsaures Quecksilberoxyd.

Amorphes weisses in der Glühhitze völlig flüchtiges, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches 59 % Quecksilber enthält. Dasselbe wird durch kochende concentrirte Salzsäure in Salicylsäure und Quecksilberchlorid zerlegt.

Es löst sich leicht und ohne Rückstand oder Ausscheidung von Quecksilberoxyd in Natronlauge. Eine solche sehr concentrirte Lösung erstarrt bei längerem Stehenlassen zu einer gallertartigen Masse.

In Sodalösung muss es sich unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure lösen.

Werden 2,2 g allmählich in 15 g einer erwärmten Lösung von Jodkalium (1 = 3) eingetragen, so wird es davon zu einem leicht löslichen Doppelsalze aufgenommen. — Aehnliches, aber viel schwächeres Lösungsvermögen zeigen gleiche Lösungen von Bromkalium und von Chlornatrium.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Wismuthsalicylat. Die Fabrik Dr. v. Heyden Nachf. empfiehlt im Anschluss an die (im Jahresber. 1892, 429 wiedergegebenen) Untersuchungen Goldmann's das *Wismuthsalicylat in das Deutsche Arzneibuch aufzunehmen* und eine *Prüfung* auf freie Salicylsäure mit Eisenchlorid sowie eine solche auf Nitrat mit Diphenylamin vorzuschreiben. Die Fassung soll lauten: „Basisches Wismuthsalicylat enthält entsprechend der Formel $C_6H_4<{COO \atop O}>BiOH$ constant 64 % Bi_2O_3, ist ein weisses, amorphes, neutral reagirendes Pulver, geruchlos, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol. Muss frei sein von ungebundener Salicylsäure: Eine Probe wird mit Wasser zerrieben und filtrirt. Das Filtrat darf weder sauer reagiren, noch durch Fe_2Cl_6 violett gefärbt werden. Darf kein Wismuthsubnitrat enthalten: Eine Probe wird mit kalter concentrirter Schwefelsäure zerrührt und hierauf mit einem Tropfen einer Lösung von wenig Diphenylamin in viel concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es darf keine Blaufärbung auftreten.“[2])

G. Vulpius[3]) erklärt die von der Firma Dr. F. v. Heyden aufgestellten *Prüfungsvorschriften für Bism. salicyl. basic.* für zu weitgehend. Der zu fordernde Wismuthoxydgehalt würde heute unter gebührender Berücksichtigung geringer Gehaltsschwankungen und unvermeidlicher kleiner Arbeitsfehler bei der Bestimmung auf nur 63 % (nicht 64 %) festgesetzt werden müssen. Als das Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuche herausgegeben wurde, seien Präparate auch von solchem Gehalte jedoch nicht im Handel gewesen. Mit der Prüfung auf freie Salicylsäure mittels Ferrichlorid werde gleichfalls über das Ziel hinausgeschossen, da voll-

1) Apoth. Ztg. 1893, 419. 2) Südd. Apoth. Ztg. 1893, No. 19.
3) Pharm. Centralh. 1893 No. 14.

ständige Abwesenheit jeder durch Ferrichlorid nachweisbaren Spur von freier Salicylsäure nur bei ganz frisch hergestellten Präparaten möglich sei. Schon nach zwei Tagen können Spuren freier Salicylsäure, besonders im Filtrate der wässrigen Anreibung durch Ferrichlorid deutlich nachgewiesen werden. In diesem Puncte habe das Ergänzungsbuch den Thatsachen besser Rechnung getragen, wenn es vorschreibt, Wismuthsalicylat dürfe an Weingeist, Aether und Chloroform keine Salicylsäure abgeben. Denn es zeigt sich, dass, obschon diese Flüssigkeiten weit bessere Lösungsmittel für Salicylsäure sind als Wasser, sie dennoch nach dem Schütteln mit dem gleichen, sonst probehaltigen Wismuthsalicylat auf Zusatz von Ferrichlorid eine weit geringere, übrigens weniger violette als vielmehr blassbräunlichrothe Färbung geben. Durch Wasser wird daher vermuthlich eine in bescheidenen Grenzen sich haltende Zersetzung des Wismuthsalicylats hervorgerufen, was ja dem Verhalten der übrigen Wismuthsalze entsprechend nicht befremdlich ist. Allerdings reagire das Filtrat der wässrigen Anreibung von Wismuthsalicylat 1 : 10 in den ersten Minuten nicht auf Lackmuspapier. Der Gehalt an freier Salicylsäure würde dann ein so geringer sein, dass er bei dem beschriebenen Verfahren zwar noch durch Ferrichlorid, nicht aber durch Lackmus nachgewiesen werden kann. Der bei vorgeschriener Lackmusprüfung zugelassene Gehalt an freier Salicylsäure würde — wie Versuche ergeben haben — 0,05 % betragen. Endlich zieht Vulpius auch die vom Ergänzungsbuche aufgenommene Prüfung auf Nitrat durch Schichtung der wässrigen Anreibung von 0,3 Wismuthsalicylat und 0,5 Natriumsalicylat mit 5 cc Wasser über 5 cc Schwefelsäure, wobei keine rothbraune Zone entstehen soll, der Probe mit Diphenylaminschwefelsäure vor, ganz abgesehen davon, dass mit dem Diphenylamin ein neues Reagens in das Deutsche Arzneibuch eingeführt würde.

Auch Gehe u. Co. [1]) wollen Spuren freier Salicylsäure in Bismuth. salicyl. als zulässig erachtet wissen.

Schubardt [2]) hat einige Handelsmarken von *Bismut. salicyl. basicum* vergleichend untersucht und gefunden, dass bei allen Proben der wässrige Auszug mit Eisenchlorid deutlich die Reaction auf Salicylsäure gab und nicht neutral, sondern schwach sauer reagirte. Mit Diphenylamin auf Salpetersäure zu prüfen, hält Schubardt ebenfalls für eine nicht glücklich gewählte Methode, die Prüfung auf Nitrat nach Vulpius sei vollständig sicher und hinreichend, nur schlägt er vor, Natrium salicylicum fortzulassen, da die Salicylsäure schon im Bismutum salicylicum gegeben sei. Schubardt schüttelt 0,5 g Bismutum salicylicum mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure an und lässt an der Wand des Reagensglases 10 bis 12 cc concentrirter Schwefelsäure zufliessen. An der Berührungsfläche tritt bei Anwesenheit von nur 0,01 % Wismuthsubnitrat noch eine Färbung ein. — Schubardt fasst seine

1) Handelsber. 1893, April. 2) Pharm. Ztg. 1893, 251.

Mittheilungen in folgenden Vorschlägen zur *Prüfung* des Präparates zusammen: Bismutum salicylicum sei ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. 1 g des Präparates mit 20 cc Wasser bis zum Sieden erhitzt und sogleich filtrirt, gebe ein farbloses, schwach sauer reagirendes Filtrat, das weder durch Baryumnitrat und Silbernitrat mehr als schwach opalisirend getrübt werde (Schwefelsäure, Chlor), noch nach dem Erkalten, auch nicht auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, Salicylsäure ausscheide. 0,5 g Bismutum salicylicum gebe mit 25 cc verdünnter Schwefelsäure und 10 cc Aether geschüttelt ohne Gasentwickelung (Bismutum carbonicum) eine klare Lösung (Blei, Wismuthoxychlorid). 0,5 g Bismutum salicylicum mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und mit 12 cc concentrirter Schwefelsäure geschichtet, lasse keine rothe Zone an der Berührungsfläche entstehen. 1 g Bismuthum salicylicum bis zur vollständigen Verkohlung der Salicylsäure erhitzt und hierauf mit genügender Menge Salpetersäure vollständig oxydirt, hinterlasse nach dem Glühen 62 bis 65 % Bi_2O_3.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt die *Aufnahme des Wismuthsalicylats* in folgender Fassung:

Bismutum salicylicum basicum.

Basisch Salicylsaures Wismuth.

Weisses amorphes und neutral reagirendes geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser und Alkohol ist und beim Glühen nicht weniger als 60 % Wismuthoxyd hinterlässt.

Wird 1 g mit 10 cc Wasser angerieben und filtrirt, so muss ein Filtrat erhalten werden, welches nicht sauer reagiren darf. Vermischt man 2 cc des Filtrates mit 2 cc concentrirter Schwefelsäure und überschichtet mit 1 cc concentrirter Ferrosulfatlösung, so darf zwischen beiden Flüssigkeiten keine braune Zone entstehen. Der Rest des Filtrats darf durch Zusatz von Eisenchlorid nicht violett gefärbt werden.

Der von der ständigen Commission[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches veröffentlichte Entwurf zum Nachtrage des Deutschen Arzneibuches enthält folgende Fassung:

Bismutum subsalicylicum.

Basisches Wismuthsalicylat.

Weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser und Weingeist fast unlöslich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes verkohlend. .

Beim Uebergiessen von 0,5 basischem Wismuthsalicylat mit einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 = 20) entsteht eine violette, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser eine braunschwarze Färbung.

0,5 g basisches Wismuthsalicylat mit 5 cc Wasser geschüttelt, müssen ein Filtrat geben, welches blaues Lackmuspapier nicht sofort röthet.

Wird 1 g basisches Wismuthsalicylat bis zur vollständigen Verkohlung schwach geglüht, der verbleibende Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft, und der Rückstand abermals geglüht, so müssen mindestens 0,63 g Wismuthoxyd zurückbleiben. Das so erhaltene Wismuthoxyd wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung bis auf 20 cc verdünnt. Je ein Theil dieser Lösung gebe weder mit Baryumnitrat-,

1) Apoth. Ztg. 1893, 419. 2) ebenda 616.

noch mit Silbernitratlösung, noch mit 2 Raumtheilen verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung. Ein weiterer Theil jener Lösung gebe, nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, ein farbloses Filtrat. Ein fernerer Theil derselben liefere nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoffwasser ein Filtrat, welches nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt.

Wird 1 g basisches Wismuthsalicylat mit 3 cc Zinnchloridlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Werden 0,2 g basisches Wismuthsalicylat mit 1 cc Schwefelsäure übergossen, und wird die Mischung alsdann mit 2 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf eine braune Zone nicht entstehen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Zur *Darstellung von basischem Wismuthsalicylat* geben B. Fischer und B. Grützner [1]) folgende Vorschrift: 486 g krystallisirtes Wismuthnitrat wurden in der etwa vierfachen Gewichtsmenge verdünnter Essigsäure gelöst und nach dem Verdünnen mit der 40fachen Menge Wasser das Wismuthhydroxyd mittels Ammoniak abgeschieden. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde alsdann mit Wasser angeschlemmt und mit 138 g Salicylsäure versetzt. Nachdem die Reaction durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, wird das hierbei entstandene Krystallmagma von basischem Wismuthsalicylat gesammelt, zunächst auf Thonplatten und dann im Luftbade bei 70—75° getrocknet. Unter dem Mikroskop stellt das basische Wismuthsalicylat prismatische, einheitliche Krystalle dar, die Analyse bestätigte die Formel $BiOC_7H_5O_3$. Nach dem gleichen Verfahren Wismuthsalicylate mit mehr als einem Säurerest darzustellen (durch Einwirkung von 2 resp. 3 Molekeln Salicylsäure auf Wismuthhydroxyd) gelang den Verfassern nicht, sondern konnte hierbei immer nur ein Subsalicylat von der Zusammensetzung $BiOC_7H_5O_3$ erhalten werden.

Ueber die Darstellung von *Salicylid und Polysalicylid* (D. R.-P. 68 960 für Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin) s. unter Chloroform (S. 286).

o-Amidosalicylsäure ist ein weissgraues, amorphes, nahezu geruchloses Pulver, von nicht unangenehmem, schwach süsslichen Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Orthoamidosalicylsäure wurde von R. Neisser (Inaug.-Dissert. Bern 1892) bisher nur in einem Falle von subacutem Gelenkrheumatismus praktisch zur Anwendung gebracht. Nach dem hierdurch erzielten günstigen Erfolge erscheint das Präparat als Ersatzmittel des Natriumsalicylats wohl einer weiteren klinischen Prüfung werth [2]).

Darstellung von Amidoalkylsalicylsäuren und Acetamidoalkylsalicylsäuren. D. R.-P. 71 258 für Küchler u. Buff in Crefeld. Zur Darstellung der Amidoalkylsalicylsäure wird Nitroalkylsalicylsäure mit einem der üblichen Reductionsmittel behandelt. Die Chlorhydrate der Amidomethyl- und -äthylsalicylsäure sind in Wasser sehr leicht löslich. Die entsprechenden Acetylverbindungen erhält man entweder durch Kochen der Amidoverbindungen mit Eisessig, Essig-

1) Arch. d. Pharm. 1893, 680. 2) Ber. von E. Merck 1893, Jan.

säureanhydrid oder Acetylchlorid oder direct aus den Nitroalkylsalicylsäuren, indem man deren Reduction in Essiglösung vollzieht. Die Acetylamidosalicylsäure krystallisirt in seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunct 206—207°, die entsprechende Aethylverbindung in glänzenden, seidenweichen Nadeln vom Schmelzpunct 189—190°. Die Producte sollen medicinischen Zwecken dienen.

Darstellung chlor- bezw. bromhaltiger i-Dithiosalicylsäuren. D. R.-P. 71425 für H. Baum in Frankfurt a. M. Man lässt 3 Mol. Schwefelchlorid, SCl_2, auf Salicylsäure einwirken. Der Process verläuft in der Weise, dass das Schwefelchlorid zunächst chlorirend wirkt unter Bildung von p-Chlor-o-Oxybenzoësäure und Schwefelchlorür (S_2Cl_2) und dieses dann die p-Chlor-o-Oxybenzoësäure in die Dichlorisodithiosalicylsäure überführt. Durch Ersatz des Schwefelchlorids durch Schwefelbromid erhält man die Dibromisodithiosalicylsäure. Dass die Reaction im angegebenen Sinne verläuft, ist namentlich dadurch erwiesen, dass die genannte Säure auch durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf die p-Chlor-o-Oxybenzoësäure entsteht. Die wasserhaltige Chlorisodithiosalicylsäure schmilzt bei 117—120°, die scharf getrocknete bei 140°. Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser und Spiritus. Die Bromisodithiosalicylsäure schmilzt bei 153°; das Natriumsalz krystallisirt in flachen strohgelben Prismen und besitzt einen nicht unangenehmen bitteren Geschmack. Die neuen Säuren sollen zu medicinischen Zwecken dienen.

Wismuthdithiosalicylat (basisch), eine dem Dithion ähnliche Verbindung bringt die Firma Speyer u. Grund in Frankfurt a. M. unter dem Namen *Thioform* als Ersatz für Jodoform in den Handel. Das Thioform ist ein geruchloses, gelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver und verdient nach L. Hoffmann [1]) in der Chirurgie, sowohl bei frischen Wunden, wie bei der Behandlung von Geschwüren, ferner auch bei Haut- und Augenkrankheiten die höchste Bedeutung. Das Thioform ist in vielen Fällen thatsächlich geeignet, das Jodoform zu ersetzen, und zwar verdient es vielfach den Vorzug, dazu ist es geruchlos und ungiftig, wie Hoffmann nachwies, indem er Hunden bis zu 10 g, Pferden 100 g Thioform ohne Störung des Wohlbefindens innerlich gab. Das Thioform kann seiner Ungiftigkeit wegen in ziemlicher Menge in Höhlen gebracht werden, es ist fast reizlos, so dass es in den Conjunctivalsack eingestäubt werden kann, es wirkt austrocknend, desodorisirend und schmerzstillend.

Salicylessigsäure. Verreibt man 169 Th. trockenen Natriumsalicylats mit 100 Th. 40%iger Natronlauge unter Erwärmen möglichst fein und trägt nach dem Erkalten 130—140 Th. monochloressigsauren Natriums ein, so geht unter beträchtlicher Erwärmung eine Reaction vor sich. Man beendet dieselbe durch Erhitzen auf ca. 120°, bis die Masse festgeworden ist. Die durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Salicylessigsäure wird mit

1) Repert. d. Thierheilk. 1893, Heft 6.

kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Behandeln mit wenig kaltem Aether, in welchem die Salicylsäure fast unlöslich ist, wird die noch vorhandene Salicylsäure entfernt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man die Säure nahezu rein. Sie besitzt den Schmelzpunct 188° und krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen. Sie ist in kaltem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol schwer löslich, leicht in siedendem Wasser und Alkohol. Die Säure, deren Darstellung die Höchster Farbwerke[1]) (vorm. Meister, Lucius u. Brüning) sich haben patentiren lassen, ist identisch mit der Salicyloxyessigsäure, welche bereits früher durch Oxydation der o-Aldehydophenoxyessigsäure gewonnen wurde, und besitzt die Zusammensetzung $C_6H_4<^{OCH_2.COOH}_{COOH}$. Das Antipyrinsalz der Salicylessigsäure, das durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Antipyrin und Salicylessigsäure entsteht und bei 145° schmilzt, soll als saures Salz vor dem Salipyrin seiner stärker antiseptischen Wirkung halber gewisse Vorzüge besitzen.

Darstellung von Thiosalicylsäure und Orthosulfobenzoësäure. D. R.-P. 69073 für Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Die Gewinnung der Thiosalicylsäure beruht auf dem Verhalten der o-Diazobenzoësäure gegen Schwefelwasserstoff, welcher aus den Lösungen derselben eine rothe Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4<^{N=N-SH}_{COOH}$ fällt, die durch Kochen mit Wasser, leichter mit Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Ammoniak unter Stickstoff-Abspaltung in die Thiosalicylsäure $S_2(C_6H_4COOH)_2$ übergeht. An Stelle von Schwefelwasserstoff können auch die Sulfide, Sulfhydrate der Alkalien, von Ammoniak oder der alkalischen Erden, ferner die Salze der Thiokohlensäure, und zwar am besten die Xanthogenate, verwendet werden. Bei Benutzung der letzteren liefert die schwefelhaltige Diazoverbindung beim Erwärmen mit Wasser nicht direct Thiosalicylsäure, sondern ein Derivat derselben

$$C_6H_4<^{S(CS.OC_2H_5)}_{COOH}$$

welches erst durch Verseifen mit Alkalien in Thiosalicylsäure übergeht. Aus der Thiosalicylsäure wird durch Oxydation die o-Sulfobenzoësäure erhalten.

Salicylacetol. P. Fritsch[2]) hat ein Verfahren zur Darstellung eines Körpers patentirt erhalten (D. R.-P. 70054), welcher als Salicylacetol bezeichnet wird und in welchem — im Gegensatz zum Salol — die Salicylsäure mit einem ungiftigen Körper gepaart ist. Das Salicylacetol wird durch Umsetzung von Monochloraceton und Natriumsalicylat im Sinne folgender Gleichung erhalten: $CH_3.CO.CH_2Cl + C_6H_4.OH.COONa = CH_3.CO.CH_2.O_2C.C_6H_4OH + NaCl$. Das Salicylacetol krystallisirt aus Alkohol in

1) durch Pharm. Centralh. 1893, 41. 2) ebenda 194.

langen wolligen Nadeln und schmilzt bei 71°. Es ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Durch kurzes Stehenlassen mit Ammoniak oder verdünnter Natronlauge wird es ausserordentlich leicht verseift.

Nach Versuchen von Bourget[1]) passirt das *Salacetol* (zusammengezogen aus Salicylacetol) unverändert den Magen und wird vom alkalischen Darminhalt in seine Componenten zersetzt, das Acetol wird weiter zerlegt und in Form von Aceton ausgeschieden. Das Salacetol enthält 75 % Salicylsäure, während das Salol nur 60 % davon enthält. Die Ausscheidung der ersteren durch den Harn beginnt schon eine halbe Stunde nach dem Genuss des Präparates und ist binnen 24 Stunden gänzlich vollendet. Man giebt das Salacetol am besten in etwas Ricinusöl, wodurch gleichzeitig eine reichlichere Absonderung von Darmsecreten herbeigeführt wird. Dosis 2 bis 3 g in 30 g Ol. ricini bei infectiösen Krankheiten. Kleine Kinder vertragen das Mittel sehr gut, welches wegen des Mangels an Phenol weniger gefährlich ist, als das Salol; ein einjähriges Kind kann ganz gut 0,5 g nehmen. Bei Chlolera nostras und bei Sommerdiarrhöen hat sich das Mittel vorzüglich erwiesen. In Dosen von 2 bis 3 g täglich soll das Salacetol ein ausgezeichnetes Mittel gegen subacuten und chronischen Rheumatismus bilden.

Die *quantitative Bestimmung des Acetons und der Salicylsäure im Salacetol* haben H. Eckenroth und K. Kock[2]) ausgeführt. Auf Zusatz von Natronlauge zum Salacetol tritt unter Bildung von Natriumsalicylat Verseifung ein und Aceton wird abgespalten. Das Letztere wird nun durch Jodlösung bei gleichzeitiger Nebenbildung von ameisensaurem Kali in Jodoform umgewandelt, und zwar geschieht dieses so, dass je ein Molekül des gebildeten Jodoforms genau einem Molekül des abgespaltenen Acetons entspricht. Es ist ersichtlich, dass unter diesen Umständen das Aceton aus dem Salacetol quantitativ bestimmbar ist. Ebenso ist die Salicylsäure quantitativ zu bestimmen, da man dieselbe aus ihrer gelösten Verbindung des salicylsauren Natriums durch eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, abscheiden kann. Zur Bestimmung des Acetons wird 0,1 g Salacetol in einem mit Glasstöpsel versehenen graduirten Glascylinder in 15 cc Doppel-Normal-Natronlauge durch Schütteln gelöst, darauf werden 8 cc Doppel-Normal-Jodlösung zugesetzt, worauf sofort ein Niederschlag von Jodoform entsteht, der sich auf der klaren Flüssigkeit absetzt. Durch Zusatz von 20 cc Aether wird das Jodoform in Lösung gebracht, 10 cc der ätherischen Jodoformlösung werden in eine tarirte Glasschale gebracht und bei Lichtabschluss der freiwilligen Verdunstung überlassen; nach weiterem zweistündigen Trocknen über Schwefel-

1) Corr.-Bl. f. Schweiz. Aerzte No. 14; Wiener med. Presse 1893 1353—1354. 2) Pharm. Ztg. 1893, 593.

säure wird gewogen. Der Gehalt des Salacetols an Aceton beträgt 29,89 %; gefunden wurden 29,78 %. — Zur Bestimmung der Salicylsäure wird 0,1 g Salacetol in verschliessbarem Glascylinder in 10 cc Doppel-Normal-Natronlauge gelöst, darauf werden 10 cc Salzsäure und nach tüchtigem Schütteln 10 cc Aether hinzugegeben. Von der ätherischen Salicylsäurelösung werden 5 cc in eine tarirte Glasschale gebracht, der Aether verdunstet, der Rückstand zwei Stunden bei 100° getrocknet und gewogen. Der Gehalt des Salacetols an Salicylsäure beträgt 70,11 %; gefunden wurden 70,05 %. — Als eine schnelle und sichere Art, das Salacetol auf seine Zusammensetzung aus Salicylsäure und Aceton zu gleicher Zeit zu prüfen, empfiehlt sich die Titration mittels $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge und Phenolphtalein als Indicator. 0,5 g Salacetol werden in einer geringen Menge Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Phenolphtalein versetzt. Darauf giebt man unter Schütteln $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zu, und sobald Rothfärbung eintritt, erwärmt man die Substanz, bis sie sich wieder entfärbt. Es wird mit dem Zusatz von $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge fortgefahren, bis durch Erwärmen der Substanz keine Entfärbung mehr veranlasst wird. Dieses geschieht, wenn alles Salacetol von der Kalilauge aufgelöst ist unter Bildung von salicylsaurem Kalium und Aceton. Bei dem ganzen Vorgange zeigte sich, dass das Salacetol nur allmählich von der $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge aufgelöst, und dass die Substanz vor ihrer völligen Auflösung in blasiger Tropfenmasse auf dem Boden des Titrirglases hin und her bewegt wurde. Zur Neutralisation von 0,5 Substanz wurden 26 cc $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge = 2,6 Normalalkali gebraucht. Nun entspricht 1 cc Normalalkali 1 cc Salacetol = 0,194 g. Auf 2,6 cc kommen also 0,194 . 2,6 = 0,50 Salacetol. Diese Methode eignet sich ganz besonders gut zur Prüfung des Salacetols, und dürfte dessen Reinheitsgrad an folgende Forderung geknüpft werden: 0,5 g Salacetol müssen bis zur Neutralisation 26 cc $^1/_{10}$ Normalkali verbrauchen.

H. Helbing und F. W. Passmore[1]) weisen nach, dass bei der Verseifung des *Salacetols* mit verdünnten Alkalien nicht Aceton, sondern Acetonalkohol gebildet wird; bewiesen wird dieses dadurch, dass die Lösung von Salacetol in verdünntem Alkali, welche farblos ist, sich beim Erwärmen bräunt, Caramelgeruch ausgiebt und Fehling'sche Lösung reducirt, was weder Salicylsäure noch Aceton zeigen. Da die geringste Menge einer Substanz, welche die Gruppe CH_3C enthält, ebenso wie Acetonalkohol mit Jod Jodoform bildet, so kann die Bestimmung des Acetonalkohols (des Acetons nach Eckenroth und Kock) nicht durch die Jodoformbildung erfolgen. Helbing und Passmore schlagen dafür vor, den Acetonalkohol durch Fehling'sche Lösung quantitativ zu bestimmen. — Eckenroth und Kock[2]) bemerken hierzu, dass es auch nicht richtig ist, von Acetonalkohol zu sprechen, sondern dass man

1) Pharm. Ztg. 1893, 621. 2) ebenda 639.

eigentlich vom Acetonrest oder Acetonradikal sprechen müsste. — Helbing und Passmore weisen ferner nach, dass der von E. und K. angegebene Gehalt von 70,11 % Salicylsäure im Salacetol nicht stimmt und dass es dafür 71,16 % heissen muss. Weiter sprechen sich H. und P. gegen das von E. und K. vorgeschriebene Trocknen der Salicylsäure bei 100° aus, weil dieselbe schon bei 60° flüchtig ist; hauptsächlich finden es H. und P. für nöthig, dass die aus dem Salacetol isolirte Salicylsäure frei von Chlorverbindungen ist und den richtigen Schmelzpunct (156,75—157) hat. Sie fanden, dass Salacetol sehr leicht in der Kälte durch verdünnte Alkalien in Salicylsäure und Acetonalkohol gespalten wird, und zwar erhielten sie 71,6 % Salicylsäure, gegen 71,16 % theoretisch; die isolirte Salicylsäure hatte den Schmelzpunct 156,8° C.

Salicylsulfonsäure. Natrium sulfosalicylicum neutrale C_6H_3.OH.SO_3H.COONa ist ein weisses, krystallinisches Pulver oder krystallinische Blättchen, leicht löslich in Wasser. — *Natrium sulfosalicylicum acidum* C_6H_3.OH.SO_3Na.COOH. Weisses, fein krystallinisches Pulver von saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und in Aether, steht nach den Angaben von R. Neisse bei akutem Gelenkrheumatismus dem Natriumsalicylat an Wirksamkeit nach, besitzt aber den unangenehmen Geschmack und die Nebenwirkungen des letzteren (Ohrensausen) in geringerem Grade [1]).

Salolreaction. Setzt man zu einer kleinen Menge Salol (in einer Porcellanschale) einige Tropfen Salpeterschwefelsäure, so färbt sich das Gemenge gelb, hierauf bald braun, schliesslich grün. Setzt man hierauf Wasser hinzu, so wird das Gemisch beim Umrühren röthlich und auf Zusatz von Ammoniak wieder grünlich. Wird Resorcin ebenso behandelt, so tritt zuerst eine schön dunkelblaue Färbung auf, welche auf Zusatz von Wasser einer rothen Färbung Platz macht, die nach Ammoniakzusatz wieder in Blau übergeht [2]).

Flüssiges Salol und Jodoform-Salol. Reynier und Isch-Wall [3]) benutzen das Verhalten des Salols, bei 40° zu schmelzen und bei 37—38° noch flüssig zu bleiben, dazu, um es in diesem Zustande unter die Haut oder in Körperhöhlen mittelst Pravazspritze zu injiciren. — Auch besitzt das Salol die Eigenschaft, bei 41° sich mit Jodoform auf das Innigste zu mischen. Die Mischung soll ein flüssiges, völlig homogenes Product bilden, welches beim Erkalten erstarrt. Auch dieses eignet sich im flüssigen Zustande zum Einspritzen in Fistelgänge, sowie in purulente Höhlen. Auch soll das flüssige Salol auf Wundnähte applicirt werden können und in diesem Falle die Rolle eines impermeablen Firniss spielen, wobei es dem Traumaticin noch vorzuziehen sein soll.

---

1) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 2) durch Pharm. Centralh. 1893, 612
3) Rép. de Pharm. 1893, No. 8.

Grossi[4]) empfiehlt die Behandlung der Tuberkulose mit *subcutanen Salol-Injectionen.* Er verwendet dazu Lösungen von 1 Th. Salol in 3 Th. Mandelöl, von welchen er 5 g, später auch mehrere solcher Dosen einspritzte, so dass schliesslich täglich 5 g Salol eingespritzt wurden. Das Salol erfährt bei subcutaner Anwendung die bekannte Zersetzung in Phenol und Salicylsäure, und zwar lässt der Harn schon 20 bis 30 Minuten nach der Injection den Gehalt an Salicylsäure erkennen.

Ueber einige *Derivate des Salols und der Naphtosalole;* von Hugo Eckenroth[1]).

Xylenolsalole. M. v. Nencki und F. v. Heyden's Nachfolger haben ein Verfahren zur Darstellung von Xylenolsalolen

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_6H_3(CH_3)_2 \\ OH \end{matrix}$$

patentirt erhalten; diese Körper sollen durch besondere Wirksamkeit ausgezeichnet sein. Die Herstellung derselben geschieht durch Einwirkenlassen von wasserentziehenden Mitteln, nämlich Phosphorpentachlorid und sauren Alkalisulfaten auf das Gemisch von 1 Molekül Salicylsäure und 1 Molekül Xylenol. Es wurden folgende Salole dargestellt: 1. Salicylsaures o-Xylenol, Schm.-P. 36° C. 2. Salicylsaures m-Xylenol, Schm.-P. 41° C. 3. Salicylsaures p-Xylenol, Schm.-P. 37° C. 4. Salicylsaures Xylenol aus einem Gemisch isomerer Xylenole des Theers, aus roher Xylolsulfosäure oder aus rohem Xylidin, flüssig bis halbfest. Diese neuen Stoffe gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz den bekannten Salolen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und Natronlauge, welche in der Wärme verseifend wirkt. Sie sind farblos, neutral und ohne starken Geschmack und Geruch und sind, wie diese Arzneistoffe, besonders für innerliche Desinfection bestimmt[2]).

Darstellung von Salophen. An Stelle des den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. geschützten Verfahrens zur Darstellung von Salicylsäureacetylamidophenyläther kann man auch, wie genannte Fabrik gefunden hat, das von Morse bereits früher dargestellte Acetyl-p-Amidophenol benutzen. Man lässt auf letzteres Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Salicylsäure einwirken. Zur Ausführung nach dieser Methode werden z. B. 1,51 Th. Acetyl-p-Amidophenol, 1,38 Th. Salicylsäure und 0,77 Th. Phosphoroxychlorid in einem mit Rührwerk versehenen Kessel 1 bis 2 Stunden beziehentlich so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung beendet ist. Die Schmelze wird mit warmem Wasser behandelt und das schwer lösliche Acetylamidosalol abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe in farblosen Krystallen. Zweckmässig schlämmt man die verwendeten Ingredienzien mit einem indifferenten Lösungsmittel an,

1) durch Pharm. Centralh. 1893, 127. 2) Pharm. Ztg. 1893, 638.
3) Pharm. Centralh. 1893, 195.

z. B. mit Benzol, welches beim Erhitzen wiedergewonnen werden kann [1]).

Gallussäure. Gallal oder *Aluminium gallicum* ist von der Firma J. D. Riedel [2]) in die Therapie eingeführt. Es gelingt auf dieselbe Weise wie beim Salumin (s. S. 408), es als Ammoniakdoppelsalz löslich zu machen, nur mit dem Unterschiede, dass die Ammoniakverbindung des Gallals ein schön lamellirtes, glänzendes Präparat giebt, welches vollständig haltbar ist. Das Gallal wirkt leicht adstringirend.

Gallanol, das Anilid der Gallussäure, wird nach P. Cazeneuve und Et. Rollet [3]) dargestellt durch Kochen von Tannin oder Gallussäure mit Anilin; das erhaltene Product wird behufs Entfernung überschüssigen Anilins mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser behandelt, und die abgeschiedenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol gereinigt. Das Gallanol

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ (OH)_3 \end{matrix} > C_6H_2 + 2H_2O$$

bildet farblose Krystalle von leicht bitterem Geschmack, welche bei 100° ihr Krystallwasser abgeben und bei 205° schmelzen. Gallanol ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Benzin und Chloroform; Alkalien lösen es ohne merkliche Zersetzung unter Braunfärbung auf. Gallanol hat reducirende und antifermentative Eigenschaften. In grossen Dosen tödtet es Mikroorganismen, in kleinen Dosen hebt es nicht das Wachsthum derselben, wohl aber deren Virulenz auf. Für höhere Thiere scheint es relativ ungiftig zu sein; so konnten einem Hunde 4 g beigebracht und von einem Menschen 4 g genommen werden ohne bemerkbare Wirkung. Auf die unverletzte Haut gebracht, wirkt es nicht reizend, ebenso nicht auf die Konjunctiva, wohl aber auf Wunden. Die Verfasser haben das Gallanol bei mehreren Fällen von Psoriasis und Ekzem mit gutem Erfolge angewendet und empfehlen es an Stelle der Chrysophansäure und des Pyrogallols als ungiftiges Ersatzmittel derselben. Da es nicht reizend wirkt und die Haut nicht färbt, so kann es auch auf der behaarten Kopfhaut, im Gesicht und am Halse zur Anwendung gelangen und zwar am besten als Pulver, als Salben zu 0,5—1—2—3 g : 30 g oder in Traumaticin, auch in Chloroform suspendirt mit nachträglichem Ueberstreichen von Traumaticin. Bei Psoriasis empfiehlt sich auch folgende alkoholisch-ammoniakalische Lösung: Gallanol 10, Spiritus 50, Liq. Ammon. caust. 1, welche mittelst Pinsel aufgetragen wird. Für die chirurgische Praxis würde sich Gallanol nicht eignen, da es die Wunden reizt, wohl aber in alkoholischer Lösung zur Desinfection der Hände des Operateurs. (Was Cazeneuve darüber sagt, dass das Gallanol (ein Anilid der Gallus-

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 119. 2) Apoth. Ztg. 1893, 633.
3) Therap. Monatshefte 1893, 460.

säure) der mit dem wissenschaftlichen chemischen Namen Gallol belegte Körper sei, ist unverständlich. Unter Gallol ist in der chemischen Literatur ein Körper beschrieben, der durch Erhitzen von Galleïn (Pyrogallinphthaleïnsäureanhydrid) mit Zinkstaub und Schwefelsäure entsteht und dem die empirische Formel $C_{20}H_{16}O_6$ zukommt, der also zunächst gar nicht stickstoffhaltig ist, wie es ein Anilid der Gallussäure doch sein müsste. (Ref. der Pharm. Centralh.)

Galloparatoluid, ein Homologes des Gallanols, wurde von P. Cazeneuve [1]) dargestellt. Es bildet krystallinische Schüppchen vom Schmelzpunct 211°, welche wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich aber in heissem Wasser, Alkohol und Aether sind. Seine Formel ist $C_6H_2<^{CO.NH.C_6H_4.CH_3}_{(OH)_3}$. Salzsäure zerlegt es in Gallussäure und Paratoluidin. Kaustische Alkalien greifen es unter Luftabschluss kaum merklich an, selbst nicht bei Siedetemperatur; bei Luftzutritt bewirken sie allmähliche Oxydation. Mit Orthotoluidin, Methylanilin, Dimethylanilin und Xylidin gelang es Cazeneuve nicht, analoge Körper rein darzustellen.

Gallobromol ist die schon länger bekannte, durch Zusammenreiben von Gallussäure mit überschüssigem Brom sich bildende Dibromgallussäure $C_6Br_2(OH)_3COOH$; sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in feinen, weissen Nadeln, ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Nach Lépine [2]) besitzt Bromogallol sedative Eigenschaften, ähnlich wie Bromkalium, und wird von ihm als Ersatzmittel für letzteres Salz empfohlen, dessen deprimirende Wirkung es nicht besitzen soll. In einem Falle von Chorea wurde Bromogallol mit gutem Erfolge angewendet. Weniger sicher war die Wirkung in einigen Fällen von Epilepsie, doch waren wahrscheinlich die angewendeten Dosen zu klein. Das Bromogallol passirt den Organismus unzersetzt, zum Theil wird es unter Bildung von Bromalkali zerlegt. Die tödtliche Dosis für einen 15—18 kg schweren Hund ist bei innerlicher Darreichung 10 g; bei intravenöser Injection der gleichen Dosis erfolgt der Tod schon nach 10 Minuten, das Blut enthält nach tödtlichen Gaben grosse Mengen von Methämoglobin. Lépine gab Dosen von 0,5—10 g täglich und zwar in wässeriger Lösung mit einem Sirup als Corrigens. Cazeneuve und Rollet [2]) sahen von Injectionen einer 1—2 %igen Lösung von Gallobromol bei Gonorrhoe gute Erfolge.

Quecksilbersubgallat und -Tannat. Durch Fällen einer Lösung von Mercuriacetat mit Gallussäure haben Brousse und Gay [3]) Mercurigallat, durch Fällen von Mercuronitrat mit Gallussäure Mercurogallat dargestellt. Die erstgenannte Verbindung ist roth, beim Trocknen braun werdend, die letztere grünlichgelb und wird beim

1) Compt. rend. durch Pharm. Ztg. 1893, 787. 2) Therap. Monatsh. 1893, 461. 3) Compt. rend. 1893, 284 durch Pharm. Centralh. 1893, 644.

Trocknen schmutzig dunkelgrün. Warmes, selbst kaltes Wasser entzieht diesen Verbindungen nach und nach alle Gallussäure. Als empfehlenswerthe Darstellung des gallussauren Quecksilbers, welches sie als werthvolles Antisyphiliticum erkannten, geben die Verfasser folgende an: 37,6 g Gallussäure werden unter Hülfe von 25 cc Wasser mit 21,6 g gelbem Quecksilberoxyd im Porcellanmörser fein verrieben; die entstandene Paste wird an der Luft getrocknet, zerrieben und nochmals über Schwefelsäure ausgetrocknet. Das mattgrünschwarze Präparat besteht hauptsächlich aus der Mercuroverbindung; der Quecksilbergehalt beträgt 37,17 %. — Das gerbsaure Quecksilber giebt ebenfalls die Gerbsäure leicht an Wasser ab; Gay giebt deshalb folgende Darstellungsmethode an, welche einen bestimmten Quecksilbergehalt erzielen lässt: 76,2 g unter Aetherzusatz zerriebenes Tannin werden mit Hülfe von 50 cc Wasser mit 25,7 g gelbem Quecksilberoxyd im Porcellanmörser fein verrieben; die Masse wird an der Luft getrocknet, gepulvert und zuletzt über Schwefelsäure völlig ausgetrocknet. Das Präparat, welches ebenfalls gegen Syphilis angewendet wird, enthält 23,8 % Quecksilber und besitzt eine olivengrüne Farbe.

Behufs *Darstellung des Wismuthsubgallats (Dermatol)* werden nach H. Causse[1]) 200 g Wismuthsubnitrat in Salpetersäure gelöst, 500 cc gesättigte Kaliumnitratlösung hinzugefügt, mit Wismuthsubnitrat die überschüssige Säure abgestumpft, und die neutrale Lösung mit 100 cc Essigsäure versetzt. Diese Flüssigkeit wird mit einer aus 125,0 g Gallussäure in möglichst wenig heissem Wasser hergestellten Lösung gemischt und diese Mischung schnell in das 15- bis 20fache Volumen Wasser eingetragen. Hierbei scheidet sich das Wismuthsubgallat in Krystallen ab. Die Krystalle werden zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Diese Krystalle verloren bei 100° 9 % Wasser, entsprechend 2 Mol. Krystallwasser. Nach Causse kommt dem Wismuthsubgallate folgende Formel zu:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} -\,OH \\ -\;O\;- \\ -\;O\;- \\ -\,CO_2- \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} Bi + 2H_2O.$$

Wismuthpyrogallat wird dargestellt, indem man bei obigem Darstellungsverfahren die Gallussäure durch Pyrogallol ersetzt, oder durch Einwirkung einer essigsauren Lösung von Wismuthoxyd auf eine essigsaure Pyrogallollösung. Das Wismuthpyrogallat bildet ebenfalls kleine gelbe Krystalle und ist dem Dermatol sehr ähnlich. Die Zusamensetzung ist:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} -\,O\,- \\ -\,O\,- \\ -\,O\,- \end{array} \right\} Bi.$$

Wismuthmagnesiumgallat endlich wird als gelber, bei Zu-

1) Compt. rend. 1893, 232 durch Pharm. Ztg. 1893, 568.

tritt von Licht und Luft sich grün färbender, krystallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $C_7H_9MgBiO_5$ erhalten, wenn durch Magnesiumcarbonat gesättigte Gallussäurelösung durch eine Lösung von essigsaurem Wismuthoxyd gefällt wird.

Eine von Arnold Voswinkel[1]) zur *Herstellung basischer organischer Wismuthsalze* angewendete Methode gründet sich auf die Thatsache, dass Wismuthchlorid in 25 %iger Kochsalzlösung ohne Zersetzung löslich ist. Wismuthsubgallat (Dermatol). 100 g Wismuthchlorid werden in 1800 g 25 %iger Kochsalzlösung gelöst, dem Filtrat 400 g Gallussäure hinzugefügt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Man lässt unter Ersatz des verdampfenden Wassers ca. 20 Minuten sieden und giesst dann das Reactionsproduct in soviel Wasser, dass die überschüssige Gallussäure in Lösung bleibt. Der entstandene Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene basisch gallussaure Wismuth hat einen Gehalt von 49,2—50 % Wismuth und entspricht der Formel:

$$C_6H_2<^{(OH)_3}_{CO_2-}Bi<^{OH}_{OH}$$

Wismuthsubpyrogallat. 150 g Pyrogallol werden in 650 g 25 %iger Kochsalzlösung gelöst, andererseits werden 316 g Wismuthchlorid in 1000 g 25 %iger Kochsalzlösung gelöst. Die filtrirten Lösungen werden gemischt und eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct wird dann in soviel Wasser gegossen (ca. 20fache Menge), bis die Abscheidung des basischen Salzes beginnt. Nach einiger Zeit sammelt man den Niederschlag und wäscht mit soviel Wasser nach, bis die salpetersaure Lösung des Filtrates durch Höllensteinlösung nicht mehr getrübt wird. Dem Wismuthsubpyrogallat kommt keinesfalls die von Causse (s. oben) angegebene Formel zu, sondern entspricht wahrscheinlich der Formel:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O \\ O \end{array} \right. \!\!>Bi-OH$$

Bei der Darstellung dieses Salzes in Gegenwart von Salpetersäure (nach Causse) tritt sehr leicht Oxydation auf und man erhält ein missfarbiges Präparat. — An Stelle der Kochsalzlösung lassen sich mit gleichem Erfolg die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden, sowie des Ammoniaks verwerthen. Ebenso können an Stelle der freien Gallussäure die wasserlöslichen Salze der Gallussäure Verwendung finden, da die entstehende Salzsäure die Säure regenerirt.

Quecksilbersubgallat (Dermatol) lässt sich nach B. Fischer und B. Grützner[2]) leicht darstellen, wenn man 1 Molekül eines neutralen oder basischen Wismuthsalzes oder 1 Molekül Wismuthhydroxyd mit 1 Molekül Gallussäure oder 1 Molekül eines gallus-

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 594. 2) Archiv d. Pharm. 231, p. 680.

sauren Salzes und soviel Aetznatrium in wässriger oder alkoholischer Flüssigkeit zusammenbringt, bis Auflösung eintritt und dann aus dieser Lösung durch Ansäuern das Wismuthsubgallat fällt. Als beste Vorschrift für die Darstellung des Wismuthsubgallats empfehlen die Verfasser 10 g krystallisirtes Wismuthnitrat in 40 cc verdünnter Essigsäure zu lösen und nach Zugabe von 400 g Wasser das Wismuthhydroxyd auszufällen. Das gut ausgewaschene Hydroxyd wird dann mit Wasser angeschwemmt und nach Hinzufügen von 3,5 g Gallussäure das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Das hierbei gebildete Subgallat wird analog dem salicylsauren Wismuth (s. dieses S. 414) weiter behandelt und entspricht in trockenem Zustande der Formel $C_7H_5O_5Bi(OH)_2$. Wismuthgallate mit 2 oder 3 Säureresten darzustellen, gelang den Verfassern nicht.

Nach den Untersuchungen des Inst. f. exp. Med. in Petersburg soll das von der Firma F. von Heyden dargestellte *Wismuthpyrogallat* ganz oder nahezu ungiftig sein, so dass es auch innerlich gegeben werden könne. Nach Heyden's Verfahren kann ein Salz mit 50 % Wismuthoxyd gewonnen werden, welchem die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \diagup (OH)_2 \\ \quad\quad \diagdown \; O \\ \quad\quad\quad\;\; O \; >BiOH \\ \quad\quad \diagup \; O \\ C_6H_3 \diagdown (OH)_2 \end{array}$$

zugeschrieben wird. Dasselbe bildet ein gelbes Pulver, welches unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Natronlauge und Salzsäure ist. Beim Lösen in Natronlauge zersetzt es sich nicht, sondern kann aus dieser Lösung durch Säuren wieder als Pyrogallolwismuth ausgeschieden werden. Diese Eigenschaft ist wichtig bezüglich der Einwirkung alkalischer Körpersäfte auf das Mittel.[1])

Gerbsäure. Gehe u. Co. machten früher schon auf den Irrthum bei der im Arzneibuche aufgenommenen Prüfungsmethode aufmerksam, da man auf Zusatz von Alkohol und Aether zur wässrigen Lösung der Säure in den angegebenen Verhältnissen keine klare Mischung erhält. Man wird entweder zu der in der zweiten Auflage der Pharmakopöe befindlichen Fassung zurückgehen müssen, oder, die Prüfung verschärfend, die alkoholische Lösung (1 = 5) mit dem doppelten Volumen Aether mischen lassen müssen; die vorhandenen Extractivstoffe scheiden sich dabei flockig aus.[2])

Die ständige Commission[3]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches hat folgende Aenderung an dem Artikel Acidum tannicum vorgenommen: Acid. tann. soll künftig „leicht löslich in Glycerin" sein. Ausserdem soll der Absatz 2 folgende Fassung erhalten: 2 cc einer wässrigen Lösung der Säure (1 = 6)

1) Zeitschr. d. allg. österr. Ap.-V. 1893, No. 35. 2) Handelsber. von Gehe u. Co. 1893, Sept. 3) Apoth. Ztg. 1893, 619.

müssen mit 2 cc Weingeist gemischt, klar bleiben, und diese Mischung darf auf Zusatz von 1 cc Aether nicht getrübt werden." Schliesslich soll noch folgende Prüfung als vorletzter Absatz eingeführt werden: „Gerbsäure darf beim Austrocknen bei 100° nicht mehr als 12 Theile von 100 Theilen an Gewicht verlieren."

Aluminiumtannat (Tannal). Durch Verbindung eines löslichen Aluminiumsalzes mit Tannin in wässriger Lösung im Verhältniss von 1 Mol. Thonerde zu 2 Mol. Tannin wird zunächst Aluminiumtannat von der Formel $Al_2{}^{Ta_2}_{(OH)_4}$ + 10 aq. (Ta = Radical der Gerbsäure) dargestellt. Dieses, ein in Wasser unlösliches Pulver, wird durch Behandlung mit einer wässrigen Weinsäurelösung im Verhältniss von 1 Mol. des Salzes zu 2 Mol. Weinsäure in das lösliche *Aluminium tannico-tartaricum* übergeführt. Das nach Filtriren der Lösung und Eindampfen zur Trockne erhaltene Präparat bildet ein gelblich-weisses Pulver, in Wasser leicht löslich und von adstringirendem Geschmack. Da nicht sehr concentrirte Lösungen des Tannaldoppelsalzes sich nur schlecht halten, auch ein Glycerinzusatz die Haltbarkeit nicht vergrössert, so fertigt die Firma J. D. Riedel[1]) in Berlin, welche die Darstellung des Tannals sich patentiren liess, comprimirte Tabletten zu 1,0 g, die sich in warmem Wasser ganz gut, wenn auch langsam lösen. Das Tannal soll sich bei Katarrhen und Entzündungen der Nase und des Rachens bewährt haben.

Chebulinsäure, eine Gerbsäure von der Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$, wurde von Fridolin aus den Steinfrüchten von Terminalia chebula, einer Myrobalanee, zuerst dargestellt, bezüglich ihrer Reactionen steht sie zwischen Gallussäure und Tannin. W. Adolphi[2]) giebt vereinfachte Darstellungsmethoden, von denen sich folgende am besten bewährte: Die zerkleinerten Steinfrüchte werden mit Alkohol extrahirt, der Alkohol verdunstet; der Rückstand wird mit 1 %ig. Kochsalzlösung extrahirt und das Filtrat mit Essigäther ausgeschüttelt; sodann wird nach dem Abdestilliren des letzteren aus dem Rückstande der Aetherlösung Gallussäure mit Aether entfernt. Die Ausbeute an roher Chebulinsäure beträgt ca. 3,5 %; sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Sie stellt weisse Krystalle dar, die, auf 200° erhitzt, zusammen sintern, in Wasser und Aether schwer, leicht in Alkohol und Essigäther löslich sind. Die Säure ist optisch activ: $[\alpha]_D = + 60{,}5$ %, wenn frisch gelöst; nach einigem Stehen $[\alpha]_D = + 67$ %. Die Molekulargrösse entsprechend obiger Formel wurde nach Beckmann's Siedemethode festgestellt. Die Chebulinsäure bildet mit Erdalkalien neutrale, mit Schwermetallen basische Salze, mit Alkaloïden in Alkohol lösliche Verbindungen. Bei der Benzoylirung treten 4 Benzoylgruppen in ein Molekül der Säure

1) Apoth. Ztg. 1893, 633. 2) Diss. Dorpat; die Arbeit ist auch im Arch. d. Ph. 230, 684 abgedruckt.

ein, bei der Einwirkung von Acetanhydrid Acetylgruppen. Mit Phenylhydrazin bildet Chebulinsäure ein amorphes Hydrazon. Zucker konnte indessen als Spaltungsproduct nicht nachgewiesen werden; durch Einwirkung conc. Salzsäure wurde Lävulinsäure nicht erhalten. Leitet man in eine alkoholische Lösung der Chebulinsäure trocknes Salzsäuregas, so bildet sich Gallussäureäthylester vom Schmelzpuncte 151° neben einer gerbsäureähnlichen Substanz. Durch Kochen mit 20 %iger Schwefelsäure wird die Chebulinsäure gespalten, wobei ca. 70 % Gallussäure gebildet werden.

Acidum phenylo-salicylicum (o-Oxydiphenylcarbonsäure), ist ein weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver, leichter löslich in Alkohol, Aether und Glycerin. Nach F. Bock ein gutes Antisepticum. [1])

Zimtsäure bildet weisse oder schwach gelbliche, matt glänzende, in Alkohol lösliche Blättchen vom Schmelzpunct 133° C. Dieselbe wird sowohl bei innerer als auch bei chirurgisch zu behandelnder Tuberkulose nach Landerer hauptsächlich in Form folgender Emulsion angewendet: Acid. cinnamylici 5,0, Ol. amygdalar. dulc. 10,0, Vitelli Ovi No. I, Solution. Natrii chlorat (7,5 %) q. s., Misce ut fiat emulsio. Ueber die Herstellung dieser Zimtsäure-Emulsion bemerkt Landerer [2]) noch, dass man sie mindestens 10, am besten 15 Minuten lang verreiben muss, damit die Zimtsäure-Krystalle möglichst zerrieben werden. Es ist ferner geboten, die Emulsion vor dem Gebrauch völlig alkalisch zu machen; die Reaction ist daher mehrmals zu prüfen und nöthigenfalls wieder ein oder mehrere Tropfen der 7,5 %igen Natronlauge zuzusetzen, bis die Reaction alkalisch bleibt.

Argentum cinnamylicum $C_6H_5CH = CHCOO\,Ag$. Schwerer, weisser Niederschlag, der sich in kochendem Wasser nur schwer und unter theilweiser Zersetzung löst. [3])

Calcium cinnamylicum $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3\,H_2O$. Farblose, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. [3])

Styrakol (Zimtsäureguajacoläther). $C_6H_5.CH:CH.CO.OC_6H_4.OCH_3$. Lange Nadeln, welche in Alkohol löslich sind, bei 130° C. schmelzen; wie Guajakolcarbonat für die Behandlung der Lungentuberkulose empfohlen. [3])

2. *Benzolverbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.*

Verbindungen der Naphtalingruppe.

β-Naphtolcarbonat. Die Darstellung von Phenolcarbonaten durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Phenolnatrium oder auf Phenole in Toluollösung bei Hitze ist bekannt, zur *Darstellung des β-Naphtolcarbonats* aber noch nicht benutzt worden. Die

1) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 2) Deutsch. Med. Wochenschr. 1893, No. 9 u. 10. 3) Ber. von E. Merck 1893, Jan.

Chem. Fabrik a. Actien vorm. E. Schering hat das Verfahren zum Patent angemeldet. In der Patentbeschreibung wird das β-Naphtolcarbonat als ein in atlasglänzenden Blättchen krystallisirender, bei 176° schmelzender Körper beschrieben. Das β-Naphtolcarbonat soll vor Verwendung des β-Naphtols den Vorzug besitzen, dass es nicht wie dieses kratzend und reizend wirkt. Die Spaltung des β-Naphtolcarbonats findet, wie die des Guajacolcarbonats, im Darm statt.

β-Naphtol-Wismuth $[(C_{10}H_7O)_3Bi]_2 + Bi_2O_3$, ein hellbraunes Pulver mit 50% Wismuthgehalt, unlöslich und ohne ätzende Wirkung, wird nach Nencki, Schubenko und Blachstein [1]) in Dosen bis zu 2 g pro die bei cholerartigen Durchfällen, sowie im ersten Stadium der wirklichen Cholera mit Erfolg gegeben.

Asaprol (Calciumsalz des β-Naphtolschwefelsäureäthers). Im Anschluss an die schon im Jahresber. 1892, 441 gebrachten Mittheilungen mögen hier noch folgende Angaben Platz finden: Das Asaprol bildet ein weisses bis leicht röthlich gefärbtes, geruchloses Pulver von anfänglich bitterem, später süsslichem Geschmack. Es ist unlöslich in Aether, löst sich aber in Wasser und in Alkohol sehr leicht, und zwar lösen 100 Th. Wasser bei 15° C. 167 Th. Asaprol, während 100 Th. kalten Alkohols etwa 50 Th. des Mittels aufzunehmen vermögen. Der Nachweis des Asaprols wird am besten durch Eisenchlorid erbracht, das in wässrigen Asaprollösungen ein blaue Färbung erzeugt, die selbst bei sehr verdünnten Lösungen noch deutlich wahrnehmbar ist. Das Asaprol wird, wie das salicylsaure Natrium, rapid durch die Nieren aus dem Körper ausgeschieden und ist auch im Harn durch die Eisenchloridreaction nachzuweisen. Nach Untersuchungen von Bompart, Dujardin-Beaumetz und Stackler entfaltet das Asaprol bei vielen Krankheiten treffliche antipyretische und analgetische Wirkungen. Bei der Verordnung des Asaprols sind lösliche Sulfate, Natrium bicarbonicum und Kalium jodatum auszuschliessen, da diese Zersetzung des Präparats herbeiführen. Das Asaprol wird von den Fabriken chemischer Producte zu Thann und Mühlhausen i. E. dargestellt und durch die Firma E. Merck in den Handel gebracht. — Als Ordinationsformen des Asaprols giebt Bompart folgende an:

Asaproli 2 bis 4 g, Aquae Anisi 30 g, Sirupi simplicis 30,0. Kaffeelöffelweise in Thee, Kaffee, Zuckerwasser oder Bier binnen 24 Stunden zu nehmen. In Fällen, wo die Verabreichung durch den Mund nicht angebracht erscheint: Asaproli 2 bis 7 g, Tincturae Opii crocatae gtt. IV. Vitelli ovi No. 1. Decocti Bistortae 100 g (statt dessen wohl auch Decocti Ratanhiae). Zum Klystier. Bei infectiöser Angina: Solutionis Asaproli aquosae 10 g : 200 g. Gurgelwasser. [2])

Alumnol, ein neues von R. Heinz und Liebrecht [3]) dargestelltes Adstringo-Antisepticum, ist das Aluminiumsalz einer Sulfosäure des Naphtols und bildet ein weisses, geruchloses,

1) Durch Pharm. Centralh. 1893, 236. 2) Geschäftsmittheilung von E. Merck 1893. 3) Berl. klin. Wochenschr. 1892, No. 46.

nicht hygroskopisches Pulver; dasselbe ist in kaltem Wasser leicht löslich, löst sich in Alkohol mit schöner blauer Farbe und ist auch in Glycerin löslich, dagegen unlöslich in Aether. Alumnol besitzt reducirende Eigenschaften, ein Umstand, welcher Alumnolsalben nach einiger Zeit an ihrer Oberfläche ein unansehnliches Aeussere giebt. Alumnollösungen erzeugen in Eiweiss- und Leimlösungen Niederschläge, welche durch einen Ueberschuss von Eiweiss bezw. Leim wieder gelöst werden. In eitrigen Secreten löst sich Alumnol auf und wird demselben dadurch ermöglicht, mit dem eiweissreichen Gewebssafte in die Tiefe der Gewebe zu dringen, andererseits ist bei eiterproducirenden Höhlen und Gängen eine Verstopfung durch Alumnolpulver ausgeschlossen. Alumnol besitzt antiseptische und adstringirende Eigenschaften.

Aus einem französischen Patent für die Darstellung von „Alumnolén“ geht hervor, dass das gegenwärtig im Handel als *Alumnol* bezeichnete Product das Aluminiumsalz der β-Naphtholdisulfosäure R. ist. Diese Säure entsteht durch Erhitzen von β-Naphthol mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 110° (die gleichzeitig entstehende β-Naphtholdisulfosäure G kann auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Salze in Alkohol getrennt werden). Die Bezeichnung „R“ rührt daher, dass diese Säure bei der Ueberführung in Azoverbindungen röthere Nüancen liefert als die mit „G“ (gelb) bezeichnete Säure. — Zur Darstellung des Alumnols wird β-naphtholdisulfosaures Natrium bei Siedehitze in Wasser gelöst, die theoretische Menge Baryumchlorid hinzugefügt und anhaltend gerührt, wodurch das Anfangs gallertartige Baryumsalz in eine leicht auswaschbare Form übergeht. Das ausgewaschene Baryumsalz wird in Wasser vertheilt und bei Siedehitze mit der berechneten Menge Aluminiumsulfat umgesetzt; aus dem Filtrat lässt man nach dem Abdampfen das Alumnol auskrystallisiren. In ähnlicher Weise lassen sich noch eine grosse Anzahl Verbindungen anderer Naphtholsulfosäuren mit Aluminium herstellen. Eine Formel für das Alumnol ist noch nicht aufzustellen, da analytische Angaben über dessen Zusammensetzung (Gehalt an Aluminiumoxyd, Wasser u. s. w.) noch nicht vorliegen. [1])

Benzonaphthol (Benzoësäure-β-Naphtyläther). Verfälschtes Benzonaphthol, eine Mischung von Naphthol mit Benzoësäure ist nach Adrian[2]) leicht kenntlich an dem Geruch nach Benzoësäure (wohl nur wenn sublimirte Benzoësäure verwendet wurde. Ref. der Ph. Centralh.), ferner kann man das freie Naphthol nachweisen, wenn man eine kleine Menge der Substanz in alkoholfreiem Chloroform löst, festes Aetzkali zufügt und zum Kochen erhitzt. Im Falle der Anwesenheit von freiem Naphthol entsteht sofort deutliche Bläuung des Aetzkalis, während bei einem reinen Product dasselbe wenigstens in den ersten Augenblicken absolut weiss bleibt; erst wenn durch fortgesetztes Kochen eine Zersetzung

1) Pharm. Ztg. 1893, 167. 2) Durch Pharm. Centralh. 1893, 467.

des Benzonaphthols eingeleitet wird, beginnt Violettfärbung. Die äusseren Eigenschaften eines reinen Präparates sind folgende: Es bildet kleine, zu Conglomeraten vereinigte Krystalle, ohne Farbe und Geschmack und fast ohne Geruch, die bei 110° schmelzen, in Wasser unlöslich, in der Kälte in Alkohol und Aether wenig, mehr in Chloroform löslich sind.

III. Thiophenderivate.

Thiophendijodid als Verbandmittel bei Wunden. An Stelle des Jodoforms ist von O. Zuckerkandl [1]) das Thiophendijodid mit gutem Erfolge angewendet worden. Das Thiophendijodid kam als Streupulver, als imprägnirte Gaze (10 und 20 %) und in Stäbchenform zur Anwendung. Das Präparat hat gegenüber dem Jodoform den Vorzug, weder giftig zu sein, noch auf die Haut reizend zu wirken.

IV. Aetherische Oele und Kampherarten.

Die Berichte von Schimmel u. Co. haben in diesem Abschnitt eingehende Würdigung gefunden. Eine dem Octoberbericht 1893 beigefügte *Uebersicht der ätherischen Oele,* welche über die Namen derselben und die Pflanzentheile, aus welchen sie gewonnen werden, ferner über die botanische Abstammung, Oelausbeute, über die specifischen Gewichte bei 15° C., die mit Sicherheit nachgewiesenen Bestandtheile und physikalischen Eigenschaften (Siedepunct, optisches Drehungsvermögen, Erstarrungspunct u. s. w.) Auskunft giebt, sei an dieser Stelle besonders erwähnt.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat bei einigen *ätherischen Oelen* (siehe weiter unten Anisöl, Kalmusöl, Kümmelöl, Nelkenöl, Zimtöl) Aenderungen in Vorschlag gebracht und begleitet diese Vorschläge mit folgenden Ausführungen: In nicht allzu ferner Zeit werden wir wohl meistens nicht mehr die ätherischen Oele ohne Weiteres verwenden, sondern nur gewisse Bestandtheile derselben. Es wurde schon jetzt für zweckmässig erachtet, Anethol, Eugenol und Carvol an Stelle des Anisöls, Nelkenöls und Kümmelöls in den Arzneischatz einzuführen. Für diese Körper wurden aber nicht ihre wissenschaftlichen Namen, sondern die Bezeichnungen „Oleum Anisi depuratum, Oleum Caryophyllorum depuratum, Oleum Carvi depuratum“ in Vorschlag gebracht. Diese Bezeichnung „depuratum“ wurde von anderer Seite aber als durchaus unpraktisch verworfen, da in dem „depuratum“ doch nicht die Trennung des sauerstoffhaltigen Theiles von den Terpenen ausgedrückt ist. Daneben wurde auch der Standpunct vertreten, dass man nur die terpenfreien Oele berücksichtigen, ihre Eigenschaften beschreiben, und die Kennzeichen ihrer Reinheit angeben solle — auf Grund der

1) Wiener med. Presse durch Therap. Monatshefte 1893, 91.
2) Apoth. Ztg. 1893, 360.

auszusprechenden Erwartung, dass diese bei einer späteren officiellen Bearbeitung des Arzneibuches an Stelle der natürlichen Oele treten werden, — jedoch vorläufig noch mit den natürlichen Oelen rechnen müsse und deshalb auch ihre im Arzneibuch gegebene Charakteristik auf Richtigkeit prüfen solle. Nach dem Vorgange des Arzneibuches, welches als Oleum Carvi Carvol beschreibt, sind unter dem Namen Oleum Anisi Anethol und als Oleum Caryophyllorum Eugenol beschrieben worden. — Der beachtenswerthe Vorschlag, die Arbeiten von Zeisel, sowie von Benedict und Grüttner einer gründlichen Prüfung zu unterziehen und event. die Bestimmung der Methylzahl vorzuschlagen, aus welchen der Gehalt an Anethol, Carvol etc. sich berechnen lasse, und diese Untersuchungen auch auf die übrigen ätherischen Oele auszudehnen, hat leider bislang noch nicht ausgeführt werden können, ist aber auf dem Programm der Arbeiten der Commission stehen geblieben. — Da sich ein oder mehrere cc schwieriger abmessen lassen, als 1 g gewogen werden kann, die Pipetten auch bei so stark wirkenden Substanzen, wie die ätherischen Oele sind, nur schwer völlig gereinigt werden können, so ist die Menge des zu prüfenden Oeles in der Regel dem Gewichte nach angegeben worden.

Botanik und Chemie der ätherischen Oele; von H. A. D. Howett. [1])

Ueber die *Art der Entstehung und über den Sitz der ätherischen Oele in den Blüthen* (Mesnard) s. S. 22; über die *Bildung von Harzen und ätherischen Oelen im Pflanzenkörper* (Tschirch) s. S. 23.

Einen neuen *Apparat zur Extraction der ätherischen Oele aus Blumen* hat G. Morpurgo [2]) angegeben.

Mit der *Bestimmung des Aldehyd- bezw. Ketongehaltes der ätherischen Oele* beschäftigt sich eine Arbeit von Benedict und Strache. [3]) Die genannten Forscher bestimmen den Carbonylsauerstoff, und damit den Keton-, bezw. Aldehyd-Gehalt der ätherischen Oele in folgender Weise: Die Substanz wird mit einer gewogenen Menge Phenylhydrazin erwärmt, vom gebildeten Hydrazon abfiltrirt und im Filtrat das unverändert gebliebene Phenylhydrazin mit siedender Fehling'scher Lösung oxydirt. Dabei scheidet sich aller Stickstoff des Phenylhydrazins gasförmig ab. Aus dem Volumen des entstandenen Stickstoffs wird die Menge des noch vorhandenen Phenylhydrazins berechnet, die Differenz giebt den mit dem Keton oder Aldehyd in Verbindung getretenen Antheil desselben und damit die Menge des vorhandenen Ketons etc. an. Aus den Angaben in der Arbeit geht hervor, dass die Methode bei einigen ätherischen Oelen gute Resultate giebt, so bei Bittermandel-Oel (97,7, 97,8 und 96,2 % Benzaldehyd), bei Cumin-

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, 1. Juli; Referat in Apoth. Ztg. 1893, 398. 2) Pharm. Post 1893, 405. 3) Monatshefte f. Chem. 1893, 270.

Oel (47,9 und 41,8 % Cuminaldehyd) und bei spanischem Rauten-Oel (94 % Methylnonylketon). Weniger befriedigend sind die Bestimmungen im Cassia-Oel, Kümmel-Oel, Fenchel-Oel und Citronen-Oel ausgefallen. Das von Schimmel u. Co.[1]) gelieferte Cassia-Oel hatte nach deren Bestimmungen einen Aldehydgehalt von ca. 84 %, während Benedict und Strache nur 77,8 % fanden. Der Carvolgehalt der untersuchten Kümmel-Oele (31,5 %, 35,9 %, 39,3 %) ist sicher zu niedrig gefunden, ein gutes Kümmel-Oel (spec. Gew. 0,910) enthält stets mindestens 45—50 % Carvol. Der Fenchongehalt des Fenchel-Oels ist zwar nicht genau zu bestimmen, doch beträgt derselbe nach Sch. u. Co.'s Erfahrungen mindestens 5 %, steigt aber oft auf 10—15 %, während Benedict und Strache nur 2,4—2,7 % angeben. Gutes Citronen-Oel endlich enthält 6—8 % Citral, wogegen die Bestimmungen nur 3,7 bis 4,7 % ergaben. Von letzterem Oel hatten Sch. u. Co. zwei Proben eingesandt, von denen nach ihrer Untersuchung Probe I ein zweitellos reines vortreffliches Oel, Probe II dagegen sicher mit Terpentin-Oel verfälscht war. Die Bestimmung mittels der Phenylhydrazinmethode hat dagegen für das gute Oel einen geringeren Citralgehalt als für das verfälschte ergeben. Das Problem der Bestimmung des Aldehyd- oder Ketongehalts der ätherischen Oele kann also noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden. Immerhin ist jedoch die von Benedict und Strache ausgearbeitete Methode als ein wesentlicher Fortschritt zu begrüssen.

Ein *Verfahren zur Bestimmung der sogen. Methylzahl für ätherische Oele* haben Benedict und Grüttner[2]) angegeben. Da eine Reihe von ätherischen Oelen Gemengtheile von Methyl-Aethyläthern von Phenolen oder Säuren enthält, so glaubten die Verfasser durch die quantitative Bestimmung der Alkylgruppen in diesen Körpern neue Anhaltspuncte zur Identificirung und Beurtheilung von ätherischen Oelen zu erhalten. Es wurde zu diesem Zwecke die Methode von Zeisel zur Bestimmung von Methoxyl (OCH_3) in Anwendung gebracht, welche darin besteht, dass Körper, welche solche Gruppen enthalten, mit Jodwasserstoffsäure gekocht quantitativ Jodalkyl abspalten. Wird dieses in alkoholische Silbernitratlösung geleitet, so setzt es sich unter Abscheidung von Jodsilber um, welches gewogen werden kann. Zur Untersuchung dient ein von B. und G. eigens construirter Apparat. Die Verfasser verstehen unter Methylzahl die Anzahl Milligramm CH_3, die 1 g der Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet, wobei Aethyl, Propyl und Isopropyl durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt gedacht wird, da die gefundene Jodsilbermenge immer auf CH_3 umgerechnet wird. Es seien hier einige dieser Zahlen angegeben.

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct. S. 48. 2) Chem. Ztg. XIII. 872 u. 1087; Pharm. Ztg. 1893, 301.

Ol.	anisi	82,8
„	aurant. cort.	6,9
„	bergamottae	0,0
„	calami	24,2
„	caryophyllor.	88,8
„	cinnamomi	25,7
„	petroselini	92,2
„	terebinthinae	0,0 u. s. w.

Diese Zahlen können zur Identificirung und auch in manchen Fällen zur Werthbestimmung der Oele dienen; denn man kann z. B. daraus den Eugenolgehalt in Nelkenöl, Zimtblätteröl, Ceylon-Zimtöl, ferner den Anetholgehalt im Anisöl, Sternanisöl und Fenchelöl, den Apiolgehalt im Petersilienöl u. s. w. berechnen. Auch lässt sich in Oelen, von welchen die Methylzahl bekannt ist, ein Gehalt an Alkohol berechnen, da der Aethylalkohol eine sehr hohe Methylzahl (326) besitzt.

Ester verschiedener Alkohole. Durch eine Reihe neuer Untersuchungen ist festgestellt worden, dass Ester gewisser Alkohole von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ Hauptbestandtheile zahlreicher *ätherischer Oele* sind, deren Wohlgeruch im Wesentlichen durch ihre Anwesenheit bedingt wird. So wurde z. B. das Linalylacetat und andere Ester des Linalools im Lavendelöl, Bergamottöl und Petitgrainöl nachgewiesen. Geraniumöl, Lavendelöl, Lemongrassöl enthalten Ester des Geraniols, vornehmlich Geranylacetat. In den Fichtennadelölen endlich sind Ester des Borneols aufgefunden worden. Die Firma Schimmel u. Co.[1]) hat ein neues Verfahren zur Gewinnung dieser Ester ermittelt und dasselbe zum Patent angemeldet. Alle diese Ester sind sehr empfindliche Körper, welche bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar sind; manche derselben zersetzen sich bereits bei der Destillation mit Wasserdampf (z. B. Linalylacetat, vgl. den Art. Bergamottöl). Bei der Reindarstellung dieser Verbindungen ist man deshalb auf die Destillation im Vacuum angewiesen. Bisher sind mehr als zwanzig derartige Ester dargestellt worden, mehrere derselben scheinen praktischen Werth zu besitzen (s. auch Borneol, Menthol).

O. Wallach[2]) lieferte weitere Beiträge zur *Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele.* Derselbe hat das Verhalten des krystallisirten *Terpineols* zu wasserentziehenden Agentien untersucht. Bei Anwendung von Kaliumbisulfat wird in der Hauptsache Dipenten gebildet, mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Cineol, Dipenten, Terpinolen und Terpinen, beim Kochen mit Oxalsäurelösung entsteht, namentlich bei kurzdauernder Einwirkung, hauptsächlich Terpinolen, charakterisirt durch das bei 116° schmelzende Tetrabromid. Nach Wallach bildet das krystallisirte Terpineol das vorzüglichste Ausgangsmaterial für Gewinnung von

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr. S. 62. 2) Lieb. Annal. d. Chem. 275, 103.

Dipenten und Terpinolen. Um ersteres darzustellen, bringt man Kaliumbisulfat, um letzteres zu bereiten, Oxalsäure als wasserabspaltendes Mittel zur Anwendung.

Durch Oxydation des *Terpineols* $C_{10}H_{18}O$ mittels Kaliumpermanganats gelangte O. Wallach[1]) zu einer Verbindung $C_{10}H_{20}O_3$. Dieselbe ist ein indifferenter Körper, schmilzt bei 121 bis 122°, ist in Aether fast unlöslich, in Wasser leicht löslich. Aus concentrirten wässrigen Lösungen wird sie durch Alkali wieder abgeschieden. Durch Oxydation mit Chromsäure wird sie in die wasserstoffärmere Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ verwandelt. Sie krystallisirt in grossen spiessförmigen Krystallen oder bei langsamem Verdunsten in wohlausgebildeten monoklinen Pyramiden, die bei 62—63° schmelzen. Die weitere Untersuchung muss noch entscheiden, welche Constitution den beiden Körpern zukommt. — Das dem Terpineol isomere Dihydrocarveol verhält sich bei der Oxydation ganz ähnlich. Es entstehen dabei farblose, in Wasser lösliche indifferente Körper, deren nähere Untersuchung noch aussteht. — Das Carvol lieferte einen neutralen, in Wasser leicht löslichen Körper der Formel $C_{10}H_{12}O_5$ und zwei Säuren, die gleichfalls noch näher untersucht werden müssen. — Hinsichtlich der Beziehungen des Fenchons zum Kampher, die eine grosse Aehnlichkeit miteinander zeigen, beweist Wallach, dass sich dieselben bei einer wichtigen Reaction wie Meta- und Para-Verbindung zu einander verhalten. Kampher lässt sich bekanntlich, wenn man ihn gelinde mit P_2O_5 erwärmt, leicht in gewöhnliches Cymol (p-Methyl-Isopropylbenzol) überführen. Diese Reaction, auf Fenchon übertragen, führte zur entsprechenden Metaverbindung.

Baeyer[2]) hat den *Methyläther des Terpineols* dargestellt, indem er Terpineol in Toluollösung mit Kalium-Natriumlegirung erhitzte und auf die entstandene Kaliumverbindung Methyljodid einwirken liess. Der Aether ist eine bewegliche, schwach riechende, bei 207—209° siedende Flüssigkeit.

Reines Terpineol ist der Inbegriff des echten reinen Fliedergeruches. Nichts kommt ihm an Lieblichkeit und Ausgiebigkeit gleich. Das specifische Gewicht des reinen Terpineols ist nach Schimmel u. Co.[3]) 0,940, sein Siedepunct liegt zwischen 216 bis 218°. Es ist absolut farblos und dickflüssig.

Darstellung von Terpenalkoholen aus Terpenen. D. R.-P. 67255 für Julius Bertram in Leipzig. Das Verfahren besteht darin, dass man organische Säuren der Fettreihe (Essigsäure, auch Oxalsäure) bei Gegenwart geringer Mengen von Mineralsäure (wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w.) auf die Terpene $C_{10}H_{16}$ unter Innehaltung einer mässigen Temperatur (30—60°) einwirken lässt und die so entstandenen Ester der Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge bez. Kalium-

1) Liebig's Annal. d. Chem. 275, 145. 2) Ber. d. d. ch. Ges. XXVI, 826. 3) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr. S. 71.

oder Natriumalkoholat verseift. Aus Terpentinöl und Kampher erhält man auf diese Weise das Terpinol (Siedep. 216—218°) bez. Borneol (Siedep. 212°, Schmelzp. 206°). Diese Alkohole und ihre Ester sollen in der Parfümerie verwendet werden; das Borneol soll auch zur Darstellung von Kampher dienen.

Ueber *Aldehyde aus Terpenen* berichtet A. Etard.[1]) Kamphen $C_{10}H_{16}$ addirt, in Schwefelkohlenstoff gelöst, Chromylchlorid unter Bildung von $C_{10}H_{16}, 2\,CrO_2Cl_2$, welches als braunes Pulver zu Boden fällt. Zersetzt man den Niederschlag mit Wasser, so entsteht Kamphenaldehyd $C_{10}H_{14}O$; derselbe wird durch Extrahiren mit Aether und Behandeln mit Natriumbisulfit rein erhalten als weisse Krystallmasse vom Schmelzp. + 67°, Siedepunct + 220°. Er wirkt stark reducirend, wobei er sich zu Kamphensäure $C_{10}H_{14}O_2$ oxydirt, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist, bei + 65° schmilzt und bei + 263° siedet. Aldehyd und Säure sind optisch inactiv.

Die Kamphensäure liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd neben anderen Zersetzungsproducten Gase der Olefinreihe und hochsiedende Kohlenwasserstoffe. Verf. folgert hieraus, dass die Kamphensäure der p-Methylhydratropasäure nahe steht und dass ihr die Formel zukommt:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 & 1 \\ \diagdown CH(CH_3)-COOH & 4\end{matrix}$$

In gleicher Weise wurde vermittelst Chromylchlorid aus r-Terebenten optisch rechtsdrehender r-Terebentenaldehyd dargestellt, eine angenehm riechende Flüssigkeit mit den charakteristischen Aldehydreactionen.

In einer Schrift „Mittheilungen über Heinrich Haensel's *terpenfreie ätherische Oele*" beleuchtet Haensel[2]) die Vorzüge dieser Oele. Aus einer angehängten Tabelle ist die Intensität der terpenfreien gegenüber den gewöhnlichen ätherischen Oelen ersichtlich; wir führen nur einige Beispiele daraus an:

Terpenfreies	Angelicaöl . . .	30 fach
„	Anisöl	2 „
„	Bergamottöl . .	2½ „
„	Calmusöl . . .	8 „
„	Citronenöl . . .	30 „
„	Geraniumöl . . .	3 „
„	Lavendelöl . . .	2½ „
„	Macisöl	5 „
„	Pomeranzenöl . .	30 „
„	Rosmarinöl . .	4 „
„	Salbeiöl	3 „
„	Thymianöl . . .	5 „
„	Wacholderbeeröl .	20 „
„	Wermuthöl . . .	10 „

1) Comptes rendus CXVI, 434—436. 2) Auszug in Pharm. Centralh. 1893, 432.

Die durch H. Haensel in Pirna angebahnte und principiell ausgebaute Verstärkung der ätherischen Oele durch Beseitigung der geruchlosen oder geruchschwachen Terpene ist, nachdem man deren Werth erkannt hatte, allgemein aufgegriffen worden, und heut zu Tage arbeiten viele Fabriken, wenn auch auf verschiedenen Wegen, so doch nach diesem Ziele. Heute finden wir unter den Mitteln unseres Arzneibuches bereits drei, nämlich Carvol, Menthol und Thymol verzeichnet, welche zu Haensel's terpenfreien Oelen zu zählen sind, während noch verschiedene andere, z. B. Eucalyptol, Eugenol, Myrtol, ebenfalls medicinisch, wieder andere in der Parfümerie und Liqueurfabrikation wegen ihres reinen Geruchs und Geschmacks, sowie ihrer Klarlöslichkeit in verdünntem Spiritus ausgedehnte Verwendung finden.

In einer Abhandlung „Ueber ätherische Oele und ihre Verwendung in der Malerei von G. Bornemann" findet sich folgende Tabelle über die *Löslichkeit von Harzen in ätherischen Oelen:*

100 Gewichtstheile Oel lösen:	Gewichtstheile von							
	Bernstein	Kolophon	Kopal	Dammar	Mastix	Schellack	Gelb. Bienenwachs	Erdwachs
Cajeput-Oel . . .	6,53	43,70	5,52	42,49	41,16	0,66	—	—
Copaiva-Oel . . .	—	24,95	0,00	34,57	—	—	4,49	—
Kampher-Oel, leicht	9,73	46,16	9,16	34,95	35,04	1,33	—	—
Kampher-Oel, schwer	6,50	31,35	2,81	50,08	37,93	0,83	—	—
Lavendel-Oel . . .	—	52,86	—	33,07	—	—	9,34	—
Nelken-Oel	—	79,79	0,00	18,27	—	—	—	—
Rosmarin-Oel . . .	10,16	48,94	4,81	99,44	21,39	0,79	—	—
Spiklavendel-Oel . .	8,90	40,98	9,51	41,66	33,47	3,67	—	—
Terpentin-Oel . . .	7,47	51,84	—	64,28	52,79	12,94	—	—
Terpentin-Oel, rect.	10,30	—	6,47	—	—	—	8,10	6,94
Paraffin-Oel . . .	—	—	—	9,27	—	—	4,46	—
Wachs-Oel	2,87	—	—	67,31	—	—	5,64	—

Aus vorstehenden Ziffern geht hervor, dass das leichte Kampher-Oel eines der mächtigsten Lösungsmittel für Harze ist und sogar das Terpentin-Oel in einzelnen Fällen an Lösungsfähigkeit übertrifft. Hinsichtlich des zweiten wichtigsten Punctes: der Verdunstungsfähigkeit, steht jedoch das Kampher-Oel dem Terpentin-Oel etwas nach.[1])

Achillea coronopifolia-Oel, ein tiefblaues, dünnflüssiges Oel mit einem angenehm kräftigen, an Rainfarrn-Oel erinnernden Geruch, erhielten Schimmel u. Co.[2]) aus Spanien. Das spec. Gew. des Oeles ist 0,924 bei 15° C.

Anisöl. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuchs bringt für den Artikel Anisöl folgende Fassung in Vorschlag:

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr. S. 9. 2) ebenda, Oct.
3) Apoth. Ztg. 1893, 360.

Oleum Anisi.

Anethol.

„Der sauerstoffhaltige Antheil des ätherischen Oeles der Anisfrucht. Bei ungefähr 20° eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, in niedrigerer Temperatur eine weisse Krystallmasse von sehr aromatischem Geruche und Geschmacke.

Das Anethol siedet bei 234° und besitzt bei 25° das spec. Gew. 0,985. In Weingeist ist es klar löslich, diese Lösung verändert die Farbe des Lackmuspapiers nicht und zeigt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung keine besondere Färbung.

Verreibt man 1 Tropfen Anethol mit Zucker und schüttelt mit 500 cc Wasser, so muss dieses den reinen Anisgeschmack besitzen."

Anis-Aldehyd (Aubépine). Schimmel u. Co.[1]) haben sich von der Brauchbarkeit desselben sowohl für Seifen als auch für Extraits überzeugt; besonders günstig macht sich der Anis-Aldehyd in Verbindung mit Pomeranzen-Oel, Petitgrains-Oel und ähnlichen duftigen Oelen. Das jetzige Fabrikat von Sch. u. Co. besitzt in Folge verbesserter Darstellungsweise einen weit feineren Geruch, als die früher gelieferte Waare; es zeigt alle Eigenschaften des reinen Anis-Aldehyds. Es siedet von 245—246° und hat das spec. Gew. 1,126 bei 15°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Anis-Aldehyd flüssig, erstarrt aber im Kältegemisch zu einer festen Krystallmasse, welche ÷ 4° schmilzt. Kühlt man das Präparat vorsichtig auf ÷ 10° ab, so bleibt es flüssig, erstarrt aber sofort beim Hereinbringen einer Spur des krystallisirten Körpers, wobei die Temperatur auf ÷ 4° steigt. An der Luft oxydirt sich der Anis-Aldehyd leicht zu Anissäure, und muss deshalb in gut verschlossenen, möglichst gefüllten Flaschen aufbewahrt werden. Im Geruch ähnelt er dem blühenden Weissdorn (Crataegus). In Alkohol ist derselbe leicht löslich.

Baldrian-Oel, in Japan von P. Schramm destillirt, ist wahrscheinlich identisch mit dem von Schimmel u. Co.[2]) destillirten Kesso-Oel von Valeriana officinalis var. angustifolia. Spec. Gew. 0,963. Opt. Dreh. —28° 30'.

Bay-Oel. In der neuen U. S. Pharmacopoea sind die Anforderungen an reines Bay-Oel den neuesten Forschungen entsprechend modificirt worden. Als specifisches Gewicht, das früher mit 1,040 angegeben war, wird jetzt 0,975—0,990 verlangt, da ersteres Verfälschung mit Nelkenöl und Pimentöl begünstigte. Die Abwesenheit beider wird ferner durch folgende Probe nachgewiesen: Drei Tropfen des Oeles werden mit drei Tropfen starker Schwefelsäure gemischt. Nach Verlauf einer halben Stunde soll die Mischung eine harzige Beschaffenheit annehmen und nach Hinzufügung von 4 cc verdünntem Alkohol und Kochen keine rothe Lösung geben.[3])

Bergamott-Oel. Zur *Verfälschung* wird hauptsächlich Terpentin-Oel, Pomeranzen-Oel und Citronen-Oel verwendet. Alle drei beeinträchtigen die Löslichkeit des Bergamott-Oeles in verdünntem

1) Bericht von Sch. u. Co. 1893, April 65. 2) ebenda, Oct. S. 46.
3) ebenda, Oct. S. 6.

Alkohol und drücken das specifische Gewicht und den Estergehalt herab. Das Pomeranzen-Oel verräth sich ausserdem durch sein hohes optisches Drehungsvermögen. Das specifische Gewicht soll nicht unter 0,881 bei 15° sein, die optische Drehung nicht über 20° (100 mm). Bergamott-Oel muss, wie Schimmel u. Co.[1]) gefunden haben, bei 20° C. in $1^1/_2$ bis 2 Vol. 80 %igem Alkohol löslich sein. Geringe Trübung, welche sich auf Zusatz von mehr Alkohol verstärkt, rührt von der Abscheidung von Bergapten her. Es dürfen indess keine Oeltröpfchen ungelöst zurückbleiben. Eine Destillation des Oels bei gewöhnlichem Luftdruck, welche von anderer Seite vorgeschlagen wurde, ist für die Werthbestimmung ganz zwecklos, da hierbei eine tiefgehende Zersetzung des Oels eintritt. Die Bestimmung des Gehaltes an Essigester des Linalools, des eigentlichen Trägers des Bergamottgeruches lässt sich in der beim Lavendel-Oel (s. dieses) angegebenen Weise erreichen; das Bergamott-Oel muss mindestens 38 % die Esters enthalten. — Das Oel muss durch Pressung und nicht durch Destillation gewonnen werden. Vollständig unrationell ist das Rectificiren von Bergamottöl, da das Linaloolacetat ein so empfindlicher Körper ist, dass derselbe schon durch Destilliren mit Wasserdampf eine theilweise Zersetzung erfährt.

Kobbe[2]) hat ein *garantirt reines Bergamottöl* untersucht, welches sich gegenüber den Angaben von Schimmel u. Co. etwas abnorm verhielt. Das Oel zeigte ein spec. Gew. von 0,882 bei 15° C. 4,38 g Oel erforderten zur Verseifung 9,6 cc Norm.-Kalilauge, entsprechend einem Procentgehalt von 38,5 Linaloolacetat. In $1^1/_2$—2 Th. Alkohol von 80 Vol. Proc. war dasselbe nicht löslich, sondern schied Oeltropfen ab. Da an der Reinheit des Oeles kaum zu zweifeln ist, so vermuthet Verf., dass je nach Ernte und Gewinnung gewisse Anomalien vorkommen können und die einzelnen Componenten des Bergamottöles, Limonen, Dipenten, Linalool, Linaloolacetat und Bergapten in nicht stets constantem Verhältniss zu einander stehen. Im vorliegenden Falle dürfte das Oel besonders reich an Limonen sein, wodurch das spec. Gew. und die Löslichkeit herabgedrückt sind. — Ueber die Ausführung der Esterbestimmung sei noch angefügt, dass folgende Methode als bequem ausführbar und sichere Resultate gebend erprobt wurde: 5 cc Bergamottöl werden abgemessen und in ein ca. 100 cc fassendes Kölbchen gegeben und, falls es auf grössere Genauigkeit ankommt, gewogen. Dann fügt man 25 cc $^1/_2$ Normal-Kalilauge zu und digerirt ca. 2 Stunden im Dampfbade, hierauf verdünnt man mit ca. 50 cc Wasser, giebt Phenolphtaleïn zu und titrirt mit Normal-Salzsäure zurück. Da das Atomgewicht des Linaloolacetates 196 ist, so ergiebt sich der Procentgehalt „Z" des Oeles an letzterem aus der Formel:

$$Z = \frac{19{,}6 \; . \; a}{g}$$

1) Ber. von Sch. u. Co. 1893, Apr. S. 18. 1) Apoth. Ztg. 1893, 238.

wo a die gefundenen cc Normal-Kalilauge, g das Gewicht der angewendeten Substanz bezeichnet. Hat man das Oel nur abgemessen (5 cc) und nimmt man das spec. Gew. im Mittel zu 0,881 an, so vereinfacht sich die Formel folgendermaassen:

$$Z_v = \frac{19,6 \,.\, a}{4,405} = 4,45 \,.\, a$$

Man braucht aber die gefundenen cc Normal-Kalilauge nur mit 4,45 zu multipliciren, um die Procentzahl zu bekommen. Schimmel u. Co. normiren mit Recht den Mindestgehalt des Bergamottöles an Ester auf 38 %. Bezeichnet man ein derartiges Oel als 100 %ig (normal), so findet man den Reinheitsgrad p minderwerthiger Oele nach der Gleichung:

$$\frac{p}{100} = \frac{a}{8,54} \,.\, p = a \,.\, 11,7$$

wo a wieder die auf 5 cc Oel verbrauchte Menge Normal-Kalilauge bezeichnet; 8,54 die Menge Normal-Kalilauge, welche für 5 cc Oel mit 38 % Estergehalt erforderlich ist. Es lässt sich hiernach der Werthgehalt annäherungsweise schnell ausrechnen.

Um die Verseifung des Esters auszuführen, ist es nicht nöthig, ein Kochen am Rückflusskühler vorzunehmen. Digerirt man im offenen Kolben, so ist nach dem Verdunsten des Alkohols (1—2 Stunden) gewöhnlich auch die Verseifung vollendet. — Eine längere Digestion mit Aetzkali ist bei reinem Oel ohne wesentlichen Nachtheil, während bei mit Terpentinöl versetzten Oelen je nach der Dauer der Einwirkung eine grössere Menge Alkali gebunden wurde.

Ein von H. Helbing und F. W. Passmore[1]) untersuchtes *Bergamottöl* war neutral und hatte einige Kryställchen abgesetzt. Es zeigte das spec. Gewicht von 0,8893 bei 15,5° C. (Bei natürlichem, gepresstem Oel wurden die Grenzen zu 0,881 und 0,885 angenommen.) Die Drehung war bei 100 mm + 13,4. Das Oel ergab beim Destilliren Essigsäure und zwar in den unter 145° übergegangenen 7 % des Oeles über 10 %. Auch die zwischen 145—180° übergehenden 15,6 % Limonen enthielten noch etwas Essigsäure. Zwischen 180—190° wurden 27,2 % Limonen und Dipenten, zwischen 190—220° 43,65 % Linalool und etwas Terpene aufgefangen. Die über 220° siedenden 24,6 % bestanden zum Theil aus Stearopten. Nach diesen Untersuchungen halten Verfasser das Oel für gepresstes unverfälschtes Oel. Das hohe spec. Gewicht des Bergamottöls sei ein Beweis seiner Frische, da gepresstes Bergamottöl beim Lagern Stearopten abscheidet.

Pommeranz[2]) hat die *Untersuchung des Bergaptens* fortgesetzt und ein Nitrobergapten $C_{12}H_7(NO_2)O_4$ dargestellt; dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 256°. Durch Oxydation des Nitrobergaptens mit Salpetersäure wurde eine Nitromethoxycumaron-

1) Pharmacol. Record durch Apoth. Ztg. 1893, 64. 2) Monatsh. f. Chemie 1893, 28.

carbonsäure $C_{10}H_7(NO_2)O_5$ und deren Aldehyd erhalten. Die Säure schmilzt unter Gasentwickelung (Kohlensäure und Stickstoffoxyde) bei 200°.

Citronenöl. Ein von H. Helbing und W. Passmore [1]) untersuchtes *Citronenöl* von gelber Farbe und angenehmem Geruche hatte ein spec. Gewicht von 0,8586 bei 15,5° C. (die Grenzen für reines Oel werden zu 0,857 und 0,863 angenommen). Es drehte bei 100 mm Röhrenhöhe + 55,6°. Es mischte sich mit Alkohol, nicht mit Spir. rectss. (bei 20°). In 3 Th. Petroläther gelöst, zeigte es wegen seines Stearoptengehaltes leichte Trübung. Bei fractionirter Destillation ergab es unter 173° 6,4 % Limonen mit etwas Pinen, zwischen 173—175, bezw. 175—178° 30,1 bezw. 34,5 % Limonen, zwischen 178—185° 10,4 % Limonen und Dipenten, zwischen 185—220° 11,8 % Dipenten mit etwas Citral und über 220° C 6,8 % Citral mit etwas Stearopten. Citral waren im Ganzen über 7 % vorhanden. Die Verfasser halten das betreffende Citronenöl für gepresstes, unverfälschtes Oel.

Da Citronenöl bekanntlich fast ausschliesslich mit Terpentinöl verfälscht wird, welches die optische Drehung bedeutend herabdrückt, das specifische Gewicht hingegen erhöht, so ist die Bestimmung dieser beiden Daten von grösster Wichtigkeit. Aus den von Schimmel u. Co. [2]) gewonnenen Zahlen ergiebt sich, dass alle guten Oele des Handels in ihrem Verhalten mit selbst aus frischen Citronen gepresstem Citronenöl übereinstimmen, während die verdächtigen und verfälschten Handelsöle durchweg ein geringeres Drehungsvermögen zeigen. Dieselben enthalten somit einen entsprechend grösseren oder geringeren Zusatz von Terpentinöl. Unter diesen Umständen sind an ein gutes, reines Citronenöl folgende Anforderungen zu stellen: Opt. Drehung bei 100 mm Säulenlänge nicht unter + 60° und spec. Gewicht bei 15° C. = 0,858—0,859. Bei kunstgerechter Anwendung dieser Controle können Fälschungen mit Terpentinöl nicht übersehen werden. Mit dieser Methode ist jedoch die Frage der Citronenölprüfung keineswegs als gelöst und abgeschlossen zu betrachten. Dies wird erst dann in vollständig befriedigender wissenschaftlicher Weise der Fall sein, wenn es gelungen ist, den Gehalt des Citronenöls an Citral quantitativ zu bestimmen. — Als Neuigkeit sei erwähnt, dass jetzt in Messina die Herstellung eines concentrirten, also ganz oder theilweise von den Terpenen befreiten, Citronen-Oeles betrieben wird. Ist auch gegen eine solche an sich nichts einzuwenden, so muss man doch, falls dieselbe grössere Dimensionen annehmen sollte, die Frage aufwerfen, was mit den als Nebenproduct gewonnenen, citronenartig riechenden, aber so gut wie kein Citral enthaltenden Terpenen geschehen wird? Dieselben — ein Gemenge von Pinen und Limonen — dürften dann zweifellos in Messina ein sehr beliebtes und gesuchtes Fälschungsmittel abgeben.

1) Pharm. Record durch Apoth. Ztg. 1893, 64. 2) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr. S. 21.

Das *Citral* ist mit dem Körper, welcher dem Citronen-Oel das Aroma verleiht, wissenschaftlich und praktisch vollkommen identisch; der Werth des Citronen-Oeles beruht lediglich auf dem Gehalt an Citral. Durch das infolge der colossalen Concentration etwas anders erscheinende Aroma des von Schimmel u. Co.[1]) in den Handel gebrachten Citrals darf man sich in der Beurtheilung nicht beirren lassen, denn in der entsprechenden Verdünnung besteht zwischen Citral und Citronen-Oel weder in Geruch noch in Geschmack ein Unterschied. — Das sicilianische, terpenfreie, concentrirte Citronen-Oel ist kein reines Citral, sondern enthält davon nur etwa 65 %. Das betreffende Oel besitzt ein spec. Gewicht von 0,900 bei 15° und zeigt eine optische Drehung von —6° bei 100 mm Säulenlänge.

In einer Arbeit über die Untersuchung echter ätherischer Oele (sicilianischer Essenzen): Citronenöl, Bergamottöl, Pomeranzenöl, hat Marpmann[2]) eine Reaction zum *Nachweis von Terpentinöl im Citronenöl* angegeben, welche darin bestehen soll, dass reines Citronenöl einen hineingelegten Krystall von Jodkalium nicht färbt, während Terpentinöl denselben schwarz färbt.

In einer Kritik über die Arbeit Marpmann's bezeichnen Schimmel u. Co.[3]) diese Angabe als eine irrige: „Weder Terpentinöl noch Citronenöl färben, wenn sie frisch sind, Jodkaliumkrystalle; bei alten Oelen, und zwar sowohl bei Citronenöl ebenso wie bei Terpentinöl, wird jedoch durch das in ihnen enthaltene Wasserstoffsuperoxyd aus dem Jodkalium Jod frei gemacht, welches nun den Krystallen die dunkle Färbung verleiht.“

Auf die weiteren aus Anlass der an der Arbeit Marpmann's geübten Kritik erfolgten Auseinandersetzungen zwischen Marpmann[4]) und Schimmel u. Co.[5]) kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden.

Bouchardat u. Lafont[6]) erhielten bei der *Einwirkung einer ziemlich concentrirten Schwefelsäure auf Citren* als Hauptproduct bei 310—320° siedendes „Diterpilen“ oder „Colophen“ $C_{20}H_{32}$ und ausserdem ein Gemenge von Cymol und Pseudocymol, etwa ein Fünftel des angewendeten Citrens ausmachend. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind nach Ansicht der Verfasser nicht durch die Behandlung mit Schwefelsäure gebildet, sondern ursprünglich im Citren und also auch im Citronen-Oel vorhanden.

Pomeranzenöl (süss). H. Helbing und W. Passmore[7]) untersuchten ein Pomeranzenöl mit folgendem Ergebniss: Dasselbe hatte ein spec. Gew. von 0,8506 bei 15,5° C. (Angenommene Grenzen 0,849 und 0,855). Es drehte bei 100 mm + 96,3. Bei Mischungsproben trübte es sich etwas mehr als Citronen-Oel. Die fractionirte Destillation ergab neben Spuren von Pinen 87,2 %

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr. S. 68. 2) Pharm. Ztg. 1893, 466. 3) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Okt. S. 49. 4) Pharm. Ztg. 1893, 646. 5) ebenda 676. 6) Journ. de Ph. et de Ch. 1893, XXVII, 49. 7) Pharmacol. Record durch Apoth. Ztg. 1893, 64.

Limonen, das unter 176° überging, desgl. 5,8 % zwischen 176—178° und 7 % über 178° C. In diesem letzteren Antheil waren mehr als 3 % Stearopten. — *Mandarinenöl* von goldgelber Farbe zeigte ein spec. Gew. von 0,8565 bei 15,5° C. und drehte bei 100 mm + 50,4. Es gab mit Alkohol eine klare, mit Spiritus und Petroläther eine matte Lösung. Bei der fractionirten Destillation gaben die ersten unter 173° siedenden 4 % ein wenig freie Essigsäure. Zwischen 173—177° C. gingen 66,5 % Limonen, zwischen 177 bis 220° 22,6 % Limonen- und Dipentenhaltige Antheile über. Ueber 220° ergaben sich 6,9 % Citral und Stearopten (ca. 3 %). Die Menge der freien Essigsäure wurde im Oel durch Verseifung mit alkoholischer Kalilösung und Titration mit Acid. sulfur. zu 1,18 % ermittelt; dieselbe ist im nicht erhitzten Oel an einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ gebunden. — Die Verfasser erklären beide Oele für gepresste, unverfälschte Oele.

Schimmel u. Co.[1]) setzen auf Grund ihrer Beobachtungen bis auf Weiteres für *echtes Pomeranzenöl* eine optische Drehung von mindestens + 95° (100 mm) fest. Oele, welche eine geringere optische Drehung aufweisen, sind als mit Terpentinöl verfälscht anzusehen; auch erhöht sich das specifische Gewicht, welches bei normalem Oel 0,850 beträgt.

Bittermandelöl. Von 10 Proben, welche Schimmel u. Co.[2]) zur Begutachtung eingesandt wurden, befanden sie nur 3 als gut. Von den übrigen bestanden 5 aus reinem künstlichen Benzaldehyd, 1 mit auffallend niedrigem specifischen Gewicht von nur 1,033 bei 15° enthielt 7—8 % Alkohol und die letzte endlich enthielt bei einem spec. Gew. von nur 1,000 bei 15° ca. 24 % Terpentin-Oel! — Von verschiedenen Autoren ist das Vorkommen von Mandelsäurenitril als Condensationsproduct aus Blausäure und Benzaldehyd im Bitter-Mandel-Oel nachgewiesen worden. Bei der Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindung aus den Componenten entsteht, ist dieselbe ohne Zweifel in allen blausäurehaltigen Oelen vorhanden. Da das Mandelsäurenitril das hohe specifische Gewicht von 1,124 hat, so erklärt sich das hohe specifische Gewicht der stark blausäurehaltigen Oele. Bei ihrer eigenen Fabrikation von Bitter-Mandel-Oel haben Sch. u. Co. in letzter Zeit ebenfalls das Auftreten von schwerem, sehr blausäurereichem Oel beobachtet; sie erhielten gelegentlich ein Oel mit einem specifischen Gewicht von 1,082 und 8,168 % Blausäuregehalt. Die Versuche, die Bedingungen zu ermitteln, welche die Bildung eines so hohen Blausäuregehaltes begünstigen, zeigten, dass das Mandelsäurenitril eine sehr lockere chemische Verbindung ist, welche schon beim Destilliren im Vacuum und mit Wasserdampf in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt. Das Oel vom spec. Gew. 1,086 besass nach dem Fractioniren im Vacuum das spec. Gew. 1,049. Durch Destillation mit Wasserdampf erniedrigte sich das specifische Gewicht eines anderen Oels von 1,096 auf 1,059. Da

1) Ber. von Sch. u. Co. 1893, April S. 24, Okt. S. 15. 2) ebenda, April S. 40.

somit durch Destillation mit Wasserdampf ein blausäurereiches schweres Oel in ein blausäurearmes leichtes übergeht, so kann die Erhöhung des specifischen Gewichts erst nach der Destillation stattfinden. Die Ursache dieses auffallenden Vorganges wurde durch folgenden Versuch festgestellt. Ein Oel von hohem specifischen Gewicht wurde entblausäuert und das so gewonnene Product vom spec. Gew. 1,052 mit 20 %iger wässeriger Blausäure etwas durchgeschüttelt bei Seite gestellt. Nach 2 Tagen besass das Oel das spec. Gew. 1,071 bei 15°. Zu gleichem Resultate führte ein Versuch mit blausäurefreiem Oel eigener Destillation. Es findet also bei längerer Berührung von blausäurefreiem Bitter-Mandel-Oel (Benzaldehyd) mit blausäurehaltigen Wässern eine Condensation zu Mandelsäurenitril statt und wiederum im Zusammenhang mit dieser steht das zeitweise Auftreten von schwerem Oel mit abnorm hohem Blausäuregehalt. Da ein solcher aber die Gefährlichkeit des Bitter-Mandel-Oels bei der Verwendung bedeutend erhöht, so müssen Oele, die ein so auffallend hohes specifisches Gewicht zeigen, entschieden zurückgewiesen werden. Normales Bittermandelöl zeigt ein spec. Gew. von 1,052—1,058.

Bitter-Mandel-Oel, künstliches. Die Annahme von Schimmel u. Co.[1]), dass Benzaldehyd vollständig unschädlich sei und deshalb für Genusszwecke unbedenklich verwendet werden könne, ist von R. Kobert widerlegt worden; nach dessen Erfahrungen wirkt Benzaldehyd bei grösseren Dosen sehr eingreifend auf das Nervensystem und auf den Stoffwechsel, dagegen nicht auf das Blut und unterscheidet sich durch letztere Eigenschaft vom Nitrobenzol.

Casca preciosa-Oel. Das Rohmaterial, eine meterlange rinnenartig gebogene, 6—8 cm breite bis zu 1 cm dicke Rinde erhielten Schimmel u. Co.[2]) von Brasilien; dieselbe stammt von Mespilodaphne pretiosa N u. M (Mispellorbeer), am Rio negro wachsend. Geruch und Geschmack der Rinde ist angenehm aromatisch, zimtartig; dieselbe soll in ihrer Wirkung mit der Sassafrasrinde übereinstimmen. Die Rinde lieferte bei der Destillation 1,16 % ätherisches Oel von kräftig zimtartigem Geruch. Das spec. Gew. desselben ist 1,118 bei 15° C. Zimtaldehyd scheint nicht darin enthalten zu sein, wenigstens wurde keine krystallinische Ausscheidung beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung erhalten. Auch im Geschmack lässt das Oel die nach dem Zimtgeruch zu erwartende Süsse vermissen; derselbe ist mehr brennend aromatisch.

Cedernholz-Oel. Die Versuche, welche mit den von Schimmel u. Co.[3]) aus einer ganzen Reihe von anderen Cedernholz-Sorten gewonnenen ätherischen Oelen (s. Jahresber. 1892, 446) gemacht worden sind, haben praktisch verwerthbare Resultate nicht geliefert. Auf das angenehm riechende Oel der Libanon-Ceder muss vorläufig verzichtet werden, da es nicht gelungen ist, für das

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr. S. 40. 2) ebenda Apr. 63. 3) ebenda Apr., S. 13.

nennen das Gras (Andropogon Schoenanthus) „Motiya“, so lange dasselbe jung und von blauweisser Farbe ist; wenn es später roth geworden, wird es „Sonfiya“ genannt. Das von ersterem gewonnene Oel soll einen wesentlich feineren Geruch besitzen und wird gewöhnlich mit der letzteren Sorte gemischt, da diese allein zu geringwerthig sein würde. Vielleicht findet hierdurch der bedeutende Qualitätsabstand der beiden Gras-Oele des Handels, des sogenannten Geranium-Oeles und des Gingergras-Oeles, seine Erklärung [1]).

An *Estern des Geraniols* stellten Schimmel u. Co. [2]) u. a. dar: Geranylformiat (flüssig). Siedepunct bei 10 mm 104 bis 105°. Von eigenartigem, kräftigem Wohlgeruch. Geranylacetat (flüssig). Siedepunct bei 10 mm 111—115°. Geruch ähnlich dem des Lavendel-Oels, aber lieblicher.

Ueber *terpenfreies Lemongrassöl* berichtet die Fabrik ätherischer Oele von H. Haensel in Pirna nach einer Untersuchung von Hefelmann [3]) Folgendes: Terpenfreies Lemongrassöl wurde in die Disulfitverbindung übergeführt, diese behufs Isolirung des Aldehyds mit überschüssigem kohlensaurem Natron zersetzt und der Aldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der reine Aldehyd zeigte einen reinen citronellartigen Geruch und war in allen Verhältnissen löslich in Aether, Alkohol, Chloroform etc. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt sich ein scharfer Siedepunct für den Aldehyd nicht feststellen, da stets eine geringe Zersetzung Platz greift. Nach wiederholter Fractionirung wurde der Siedepunct 224 bis 230° ermittelt. F. W. Semmler (Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 201) fand für das Geranial (Geraniumaldehyd) $C_{10}H_{16}O$ den Siedepunct bei 760 mm Quecksilberdruck zu 224 bis 228°, für Citral 227 bis 228°. Das specifische Gewicht des reinen im Vacuum destillirten Aldehyds wurde bei 15° C. zu 0,89868 ermittelt. Semmler fand (loc. cit.) für das Geranial das spec. Gew. bei 15° C. 0,8972 und für das Citral 0,899. Der ermittelte Werth stimmt demnach aufs beste überein mit dem von Semmler für Citral und Geranial ermittelten specifischen Gewicht. Semmler erklärt Geranial und Citral für identische Körper und betont u. A., dass beide optisch völlig inactiv seien im Gegensatze zu dem von ihm und auch von Dodge (Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, Ref. 175) studirten Citronellon $C_{10}H_{18}O$, das im Melissenöl, Citronellaöl und Lemongrassöl vorkommen und eine geringe Rechtsdrehung aufweisen soll; welche — ist nicht angegeben. Der Aldehyd aus dem terpenfreien Lemongrassöl war nur, obwohl er sonst alle physikalischen Eigenschaften des Citrals und Geranials besass, nicht optisch inactiv, sondern zeigte eine Rechtsdrehung von 0,17 absoluten Kreisgraden.

---

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Okt., S. 19. 2) ebenda Apr., S. 62. 3) durch Pharm Centralh. 1893, 664.

	Geranial	Citral	Aldehyd aus Lemongrassöl	Citronellon
Spec. Gew. bei 15° C.	0,8972	0,899	0,89868	0,8681
Siedepunct unter gewöhnl. Druck	224—228°	228—229°	224—230°	204—209°
Drehung	± 0	± 0	+ 0,17	minimal +

Das specifische Gewicht und der Siedepunct von Citronellon und unserem Aldehyd weichen so erheblich von einander ab, dass an eine Identität beider Aldehyde nicht gedacht werden kann. Ein weiteres Argument für die Verschiedenheit beider Körper liefert aber auch die Oxydation unseres Aldehyds mittelst Silberoxydammoniaks nach Semmler (Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 208). Unser Aldehyd liefert ein äusserst voluminöses Silbersalz, während das Silbersalz der Citronellasäure sehr wenig voluminös ist. Ausschlaggebend bezüglich der Unterscheidung der Oxydations-Producte: Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$ und Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ ist weder die Elementaranalyse noch die Silberbestimmung in den Silbersalzen, da die analytischen Werthe sich so weit nähern, dass ihre Differenz in die Fehlergrenzen fallen kann. Immerhin wurde die Silberbestimmung in Silbersalz ausgeführt.

	Geraniumsaures Silber	Citronellasaures Silber	Unser Silbersalz
	$C_{10}H_{15}AgO_2$	$C_{10}H_{17}AgO_2$	
Silber:	39,27 %	38,99 %	39,36 %.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchung gelangt Hefelmann zu dem Schluss, dass der Aldehyd des terpenfreien Lemongrassöls Geranial beziehentlich Citral ist.

Cunila Mariana-Oel. (Dittany). Ausbeute: 0,7 % des trocknen Krautes. Farbe: röthlich-gelb. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,915 bei 15° und einen starken Thymian ähnlichen Geruch. Vorläufige Versuche haben ergeben, dass es 40 % eines Phenols, wahrscheinlich Thymol, enthält [1]).

Dilem-Oel, von einer mit Pogostemon Patchouli nahe verwandten Dilemart, wurde von van Romburgh in Buitenzorg an Schimmel u. Co. [2]) gesandt. Aus dem Oel soll sich gelegentlich ein Stearopten abgeschieden haben.

Erigeron canadense-Oel besteht nach F. W. Meissner [3]) zum grössten Theile aus rechtsdrehendem Limonen. Selbst diejenigen Fractionen, welche einen etwas höheren oder niedrigeren Siedepunct besitzen, bestehen fast ganz aus Limonen; Pinen ist nicht vorhanden. Neben dem Limonen kommt im Erigeronöl noch ein aldehydähnlicher Körper mit hohem Siedepunct vor, der bisher nicht rein erhalten werden konnte.

Mittheilungen über die *Eucalyptusöl-Industrie von Bendigo (Sandhurst), Victoria* brachte J. H. Maiden [4]). Das beste Oel liefern die Blätter von E. sideroxylon (ironbark), während das

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Okt., S. 44. 2) ebenda S. 47. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 420. 4) Bulletin of Pharm. 1892. Vol. VI, No. 11.

sog. „bulk-oil" des Handels von E. leucoxylon (blue gum) und verschiedenen Arten: E. melliodora, polyanthema u. A. in Gestalt eines sog. „Extractors" nach Amerika verschickt werden, um dort durch weitere Destillation das Oel zu liefern. Eine grosse Menge wird allerdings schon in Melbourne dargestellt. — In der Nähe der Städte Raywood, Epsom und Kamerooka wird das Oel aus der 10—12 Fuss hohen, strauchartigen E. gracilis (whipstick scrub) gewonnen. — Die Einsammler legen kein grosses Gewicht auf die Abstammung der Blätter und mischen häufig diejenigen mehrerer Arten durcheinander, wodurch die ungleichmässige Beschaffenheit des Oeles ihre Erklärung findet.

Die Queensland Eucalyptus Oil Company in Rockhampton (Queensland) sandte folgende Collection *Eucalyptus-Oele* an Schimmel u. Co.[1]):

1. Ein nur mit Eucalyptus-Oel bezeichnetes, angenehm verbenaartig riechendes Oel. 2. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora Hooker (Spotted Gum), das bekannte, angenehm melissenartig riechende Oel. 3. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus terticornis Smith (Red Gum). Ein rothes Oel mit schwer definirbarem Geruch, an Zittwerwurzel-Oel erinnernd. Enthält kein Cineol. Praktisch werthlos. 4. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus Stuartiana F. v. Mueller (Stringy Bark). Goldgelbes Oel, stark nach Cymol riechend. Scheint kein Cineol zu enthalten. Gesammteindruck des Geruches: angenehm gewürzig. 5. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus tessellaris F. v. Mueller (Morton Bay Ash.) Dunkelbraunes Oel mit ganz neuartigem, balsamisch benzoeartigem Geruch. Nicht cineolhaltig. 6. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus crebra F. v. Mueller (Iron Bark). Hellgelbes, dem Oel von Eucalyptus Globulus sehr nahekommendes Oel. Sehr reich an Cineol. 7. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus hemphloia F. v. Mueller. Rothbraunes Oel, enthält grosse Mengen von Cumin-Aldehyd und auch viel Cineol. 8. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus corymbosa Smith (Bloodwood). Farbloses Oel. Stark cineolhaltig. 9. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus populifolia Hooker (Poplar leaved Gum). Hellrothes Oel. Enthält Cumin-Aldehyd und ziemlich viel Cineol. 10. Eucalyptus-Oel von Eucalyptus resinifera Smith (Swamp Gum). Hellgelbes, im Geruch den australischen Handels-Oelen sehr nahestehendes Product. Enthält reichliche Mengen von Cineol. 11. Leucadendron-Oel, destillirt aus den Blättern des „Broad leaved Var Tea Tree". Farbloses Oel von cajeputartigem Geruch. Stark cineolhaltig. 12. Melaleuca Leucadendron-Oel (Narrow leaved Tea Tree). Wasserhelles Oel, wie Cajeput-Oel im Geruch, stark cineolhaltig.

Die *australischen Eucalyptus-Oele* sind sehr verschieden eucalyptol- (cineol-) haltig. 6 von Schimmel u. Co.[2]) untersuchte Muster ergaben:

1. Spec. Gew. 0,865 bei 15°; opt. Dreh. — 51° 25' bei 100 mm. Eucalyptol war nicht nachzuweisen, das Oel bestand hauptsächlich aus Phellandren.
2. Spec. Gew. 0,884. Opt. Dreh. — 38° 4'. Enthielt Eucalyptol und Phellandren.
3. Spec. Gew. 0,854. Opt. Dreh. — 60° 28'. Enthielt nur sehr wenig Eucalyptol, viel Phellandren.
4. Spec. Gew. 0,881. Opt. Dreh. — 42° 24'. Wie 2.
5. Spec. Gew. 0,886. Opt. Dreh. — 26° 41'. Wie 2.

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr., S. 26.
2) ebenda Okt., S. 16.

6. Spec. Gew. 0,855. Opt. Dreh. — 57° 26′. Eucalyptol war nicht nachzuweisen, Phellandren in grosser Menge vorhanden.

Da nun das Eucalyptol der arzneilich wirksamste und daher wichtigste Bestandtheil des Eucalyptus-Oeles ist, so wendet man sich meist wieder dem reinen zuverlässigen Destillat aus Eucalyptus globulus zu, welches rectificirt und von den zuerst übergehenden, schlecht riechenden und Hustenreiz verursachenden Bestandtheilen befreit den Vorzug verdient. Es enthält mindestens 60 % Eucalyptol und kein Phellandren. Das mit dem Citronell-Oele nahe verwandte Oel von E. maculata var. citriodora, welches sich in 4—5 Theilen Alkohol von 70 Volumprocenten klar auflöst, enthält 95 % Citronellon und 5 % Geraniol.

H. Helbing und F. W. Passmore[1]) haben zwei *Eucalyptusöle* auf ihren Werth durch Bestimmung des Eucalyptolgehaltes geprüft. Das eine Muster zeigte ein specifisches Gewicht von 0,9132 bei 15° und war fast inactiv. In einem 200 mm-Rohr lenkte es den polarisirten Lichtstrahl nur 0,3° nach rechts ab. Von dem Oel wurden 200 g der fractionirten Destillation unterworfen und in den 4 zwischen 173 und 190° aufgefangenen Antheilen der Eucalyptolgehalt bestimmt. Letzteres geschah durch Einsetzen in eine Kältemischung von Eis und Salz, bis die Temperatur von — 16° erreicht war. Das Auskrystallisiren des Eucalyptols wird zweckmässig durch Einlegen eines kleinen Eucalyptolkrystalles befördert. Es wurden insgesammt gefunden 41,2 %. — Ein zweites Muster Eucalyptusöl hatte das specifische Gewicht 0,9134 bei 15° und drehte im 200 mm-Rohr den polarisirten Lichtstrahl um 1,1° nach links. Nach obiger Methode konnten aus diesem zweiten Eucalyptusöl insgesammt 40,6 % Eucalypto, gewonnen werden. Es zeigten sich daher beide Muster gleichwerthig und frei von schädlichen Bestandtheilen.

Ueber eine *Reaction auf Eucalyptol (Cineol) und Nachweis desselben in ätherischen Oelen* berichtete Ed. Hirschsohn[2]). Verf. hat gelegentlich einer Arbeit über die Löslichkeit des Jodols in ätherischen Oelen die Beobachtung gemacht, dass einige Oelel wie Cajeput-, Kampher-, Myrthen-, Wurmsamen-, Spicklavendel-, Lorbeeren- und Eucalyptusöl, die Eigenthümlichkeit zeigen, Jodol in grösserer Menge zu lösen, um dann in kurzer Zeit einen krystallinischen Körper auszuscheiden. Da alle obengenannten Oele nach Wallach und anderen als hauptsächlichsten Bestandtheil Cineol enthalten, so war anzunehmen, dass dieser Körper die obengenannte Erscheinung hervorruft, was auch durch einen mit chemisch reinem Eucalyptol angestellten Versuch bestätigt wurde. Zur Gewinnung des Körpers wurde Jodol in reinem Eucalyptol gelöst — wobei man rasch verfahren muss, da die Verbindung sich schon nach einer Minute abzuscheiden beginnt —,

1) Helbing's Pharmacol. Record 1892, X; durch Pharm. Centralh. 1893, 178.
2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 49.

von den ausgeschiedenen Krystallen das überschüssige Eucalyptol abgegossen und die Krystalle mit Petroläther abgewaschen. Es wurde auf diese Weise ein graugrünlich gefärbter krystallinischer, vollkommen geruchloser Körper erhalten, welcher sich in 95 %igem Alkohol und Aether ziemlich leicht löst, dagegen schwierig in Chloroform und Benzol. Uebergiesst man die Krystalle mit wässeriger Kali- oder Natronlauge und erwärmt bis zum Aufkochen, so entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Cineol. Wegen Mangel an Zeit hat Verf. bisher nicht feststellen können, was für ein Körper hier vorliegt. Da die obengenannte Reaction bei der raschen Entscheidung der Frage, ob ein zur Untersuchung vorgelegtes Eucalyptusöl Cineol enthielt oder nicht, gute Dienste geleistet hatte und die Reaction leicht und bequem mit geringen Mengen Material ausgeführt werden kann, so war es von Interesse, mit allen zugänglichen Oelen Versuche anzustellen. Zu diesem Zweck wurde je nach dem Werthe des Oeles in 3—15 Tropfen desselben in einem Reagiergläschen 0,01—0,05 g Jodol durch Schütteln zu lösen versucht und, falls hierbei noch keine Lösung eintrat, noch tropfenweise von dem Oel hinzugefügt, bis eine klare Lösung erhalten wurde, hierauf das Gläschen der Ruhe überlassen und ab und zu beobachtet, ob sich am Boden oder an den Wänden Krystalle abscheiden; die Beobachtung wurde auf 24 Stunden ausgedehnt. Falls sich Krystalle ausgeschieden hatten, wurde das überschüssige Oel abgegossen und die Krystalle viele Mal mit Petroläther gewaschen, der anhaftende Petroläther völlig verdunsten gelassen, einige Cubikcentimeter Kalilauge hinzugegeben und sodann bis zum Aufkochen erhitzt, wobei sich, falls die Krystalle Cineol enthielten, ein intensiver Geruch nach demselben entwickelte. — Hirschsohn fand in folgenden Oelen Cineolgehalt: Oleum Absynthii Germ., Cinae, Eucalypti glob., Galangae, Hyssopi, Kuromoji, Lauri, Lauri benz., Lavandulae, Spicae, Millefolii, Origani vulg., Rosmarin., Salviae, Saturejae (1 Probe) und Serpylli. Kein Cineol ist nachgewiesen worden in Oleum Absynthii, Hyssopi, Kuromoji, Lavandulae, Lauri benz., Millefolii, Origani vulg., Saturejae und Serpylli. Es wird sich noch in manchen anderen Oelen Cineol (Eucalyptol) nachweisen lassen, wenn man zur Prüfung die ersten Fractionen, welche mittels Wasserdampf erhalten werden, verwendet. Auf diese Weise wurde im Basilicum-Oel, in dem deutschen, russischen und amerikanischen Krauseminzöl und in dem deutschen, russischen, englischen und amerikanischen Pfefferminzöl Cineol nachgewiesen.

Farnwurzel-Oel (Aspidium filix mas). Der Umstand, dass die Wirkung des aus der Wurzel des Wurmfarns dargestellten Extractes nicht immer eine gleichmässige ist, sowie die weitere Thatsache, dass die in dem Extracte enthaltene nach Liebig als wirksames Princip des Wurmfarnextractes angenommene Filixsäure nach den Untersuchungen von Kobert nicht der alleinige Träger der specifischen Wirkung des Wurmfarns zu sein scheint,

veranlasste A. Ehrenberg [1]) zu einer eingehenden *Prüfung* des ätherischen Oeles. Es hatte sich nämlich bei einer Voruntersuchung ergeben, dass sowohl ein durch Wasserdampf von dem ätherischen Oele befreites Extract als auch ein Präparat, das aus der vom ätherischen Oele befreiten Wurzel hergestellt war, eine bedeutend schwächere Wirkung zeigten als ein normales Extract. Das von dem Verfasser aus frisch gesammelter lufttrockener Wurzel durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene Oel ist zu 0,04 bis 0,045 % in der Herbstwurzel enthalten, stellt eine hellgelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,85—0,86 dar und siedet in der Hauptmenge zwischen 140—250°, während oberhalb der letztgenannten Temperatur zum grössten Theile Zersetzungsproducte übergehen (auch Destillation im Vacuum liefert keine besseren Resultate). Mit diesem rohen Oele stellte nun Kobert Prüfungen an bezüglich seiner wurmwidrigen Wirkung und ergaben dieselben, dass das Oel einen wesentlichen Antheil an der wurmtreibenden Wirkung des Extractes hat. Behufs einer chemischen Untersuchung des ätherischen Filixöles wurde dasselbe in mehrere Fractionen zerlegt. Bei 140—180° gingen 32 %, von 180—200° ca. 20 %, von 200—250° ca. 10 %, von 250—300° ca. 20 % über, während im Fractionirkolben eine schwarze, harzige Masse hinterblieb. Da das Oel saure Reaction zeigte, so wurde es zunächst durch Schütteln mit sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung von den sauren Antheilen befreit. Die von dem ungelösten Oele getrennte Natriumcarbonatlösung wurde alsdann eingedunstet und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Salzmasse ein Gemisch von Fettsäuren abgeschieden. Das Fettsäuregemisch wurde nunmehr der fractionirten Destillation unterworfen und die einzelnen Fractionen analysirt. Der bei 155—160° siedende Hauptantheil sprach für ein Gemisch von Propionsäure und Buttersäure, die Fraction vom Siedepuncte 160—161° erwies sich als eine Buttersäure, während der über 165° siedende Antheil auf höhere Säuren hindeutet, jedoch wegen zu geringer Menge eine Isolirung derselben in reinem Zustande nicht zuliess. Dass diese Fettsäuren in der Wurzel bereits frei enthalten sind und nicht lediglich als ein durch die Einwirkung von Wasserdampf gebildetes Spaltungsproduct anzusehen sind, zeigt die stark saure Reaction der Wurzel selbst. Was nun den von Natriumcarbonatlösung nicht veränderten Antheil des Oeles betrifft, so ist derselbe frei von aldehydartigen Verbindungen und besteht in der Hauptsache aus Estern der Fettsäurereihe. Die zur Feststellung der vorhandenen Säuren und Alkohole vorgenommene Verseifung mit alkoholischem Aetzkali ergab mit Wasserdämpfen flüchtige, höhere Alkohole. Das dem Destillat mit Aether entzogene Alkoholgemisch wurde fractionirt und ergab die Fraction 155—160° bei der Elementaranalyse auf Hexylalkohol stimmende Werthe, die Fraction 190 bis 195° sprach für Octylalkohol, während die höheren Fractionen

1) Arch. d. Pharm. 1893, 345.

vermuthlich Vertreter der aromatischen Reihe enthalten. In dem alkalischen, von den Alkoholen getrennten Rückstande wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether das Fettsäuregemisch aufgenommen. Durch Destillation mittels Wasserdampf wurden nunmehr die flüchtigen von den nicht flüchtigen Fettsäuren getrennt. Das Destillat enthielt eine grössere Menge Säure gelöst, während ein Theil in Form von Oeltropfen aufschwamm, die durch Ueberführung in ein Silbersalz sich als ein Gemisch von Pelargonsäure mit Spuren von Caprylsäure ergab. Der Destillationsrückstand ergab beim Ausschütteln mit Aether nur wenig einer Fettsäure, die für eine weitere Untersuchung nicht hinreichte, vielleicht aber ein kleiner nicht mit Wasserdämpfen übergegangener Antheil der Pelargonsäure ist. Dem wässrigen, von den Oeltropfen befreiten Destillate wurden die Säuren gleichfalls mit Aether entzogen. Vorherrschend konnte Buttersäure hier nachgewiesen werden, doch scheinen auch höhere Säuren, allerdings nur in geringer Menge vorhanden zu sein.

Fenchelöl, in Japan von P. Schramm destillirt, zeigte das spec. Gew. 0,976, opt. Dreh. + 10° 3′ und schied in der Kälte Anethol ab; es enthält ausserdem Fenchon. Nach Schimmel u. Co. [1]) gebührt dem deutschen Product der Vorzug.

Fichtennadel-Oele. Da die Kenntniss der chemischen Bestandtheile dieser Oele noch eine recht mangelhafte ist, infolgedessen auch vielfach Fichtennadelöle in den Handel kommen, die nichts Anderes sind als Terpentinöl, dem durch Destillation über Coniferennadeln oder durch Zusatz geringer Mengen echten Oeles ein Fichtennadelduft verliehen ist, so haben J. Bertram und H. Wallbaum [2]) einige Oele von zweifelloser Abstammung und Reinheit in ihre Bestandtheile zu trennen versucht. 1) Edeltannenöl von Abies pectinata D. C., gewonnen aus den Nadeln und jungen Zweigenden der Edeltanne, findet wegen seines erfrischenden Tannenduftes in der feineren Parfümerie Verwendung. Dieses Oel besitzt das spec. Gew. 0,875 bei 15°, ist linksdrehend ÷ 20° 40′ und lässt sich unter gewöhnlichem Luftdruck nur theilweise unzersetzt destilliren. Es gehen hierbei nämlich ca. 8 % des Oeles innerhalb der Grade 150—170 und weitere 55 % zwischen 170 und 185° über, oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Um die Bestandtheile des Oeles zu ermitteln, wurde dasselbe mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden erwärmt, mit Wasserdampf destillirt und der fractionirten Destillation unterworfen. Die niedrigst siedenden Antheile ergaben nach wiederholtem Destilliren über Natrium das Pinen vom Sdp. 157—160°. Dasselbe wurde zur besseren Charakterisirung in das bei 102 bis 103° schmelzende Pinennitrosochlorid, sowie in das Pinennitrolbenzylamin vom Schmelzpuncte 122—123° übergeführt. In der bei 170—180° siedenden Fraction des verseiften Oeles ergab eine

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Okt., S. 46.
2) Arch. d. Pharm. 1893, 290.

Bromirung grosse Mengen des bei 104° schmelzenden Limonentetrabromides, wodurch die Anwesenheit von Links-Limonen erkannt wurde. In der Fraction 190—240° konnten durch Abkühlen Krystalle erhalten werden, die nach dem Reinigen aus Petroläther sich als Links-Borneol (Schmp. 206—207°) erwiesen. Die über 240° siedenden Antheile waren im Wesentlichen Sesquiterpen. Die bei der Verseifung des Oeles an Alkali gebundene Säure war Essigsäure. Dieselbe ist in dem Oele als Bornylacetat (4,5 %) enthalten. — 2) Tannenzapfenöl von Abies pectinata D. C., aus den jungen Zapfen der Edeltanne gewonnen, aus der Schweiz stammend, besass das spec. Gew. 0,854, opt. Dreh. — 72°, bei 150—170° gingen 16 %, bei 170—185° 76 % des Oeles über. Die erste Fraction (157—160°) ergab Links-Pinen, Fraction 170 bis 185° Links-Limonen und zwar letzteres in grosser Menge, während der Estergehalt des Oeles (0,5 %) so gering war, dass auf eine Abscheidung des Borneols verzichtet werden musste. Für die Beurtheilung der Güte des Oeles ist maassgebend, dass bessere Oele durch ein niedriges spec. Gewicht, sowie eine stärkere Linksdrehung sich zu erkennen geben. — 3) Canadisches Tannenöl (Spruce oil) von Abies canadensis L., gewonnen aus den Nadeln und jungen Zweigen der in Nordamerika einheimischen Hemlocktanne. Sein spec. Gew. ist 0,907, sein Drehungsvermögen ÷ 20° 54′. Bei 150—170° gehen 11 %, bei 170—185° 37 % des Oeles über. Das Oel, welches einen ausserordentlich hohen Gehalt an Bornylacetat besitzt, wurde wie das Edeltannenöl verseift, alsdann fractionirt destillirt. Im niedrig siedenden Antheile ergab sich Pinen, während die höher siedenden Antheile hauptsächlich aus Links-Borneol bestanden. Eine quantitative Esterbestimmung führte zu 36 % Bornylacetat. Um den Ester selbst zu isoliren, wurde ein grösseres Quantum Oel im Vacuum fractionirt und die unter 11 mm Druck bei 104—105° siedende Fraction im Kältegemisch zum Erstarren gebracht. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther resultirte schliesslich das Bornylacetat in Krystallen vom Schmelzpunct 28—29°, gemäss der Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zusammengesetzt. Die höchsten Fractionen des Oeles enthielten noch Sesquiterpene. — 4) Fichtennadelöl (Picea vulgaris Lk.), gewonnen aus den frischen Nadeln und Zweigen der gewöhnlichen Fichte (Rothtanne). Sein spec. Gew. beträgt 0,888 bei 15°, die optische Drehung ÷ 21° 40′. Das Oel wurde verseift und alsdann fractionirt. Der bei 160—170° siedende Antheil bestand aus Pinen, in dem bei 170—185° übergegangenen Theile konnte nach wiederholtem Fractioniren über Natrium Phellandren und Dipenten nachgewiesen werden. Das Phellandren wurde durch sein bei 101° schmelzendes Nitrit, das Dipenten durch sein Chlorhydrat vom Schmelzpuncte 50° erkannt. Durch Abkühlen der Fraction 200—230° wurde linksdrehendes Borneol isolirt, während in dem Antheile über 260° Sesquiterpen (Cadinen) enthalten war. In der Ve seifungsflüssigkeit fand sich Essigsäure, die als Bornylacetat (8,3 %) an Borneol gebunden, im Oele sich befindet. —

5) Latschenkieferöl (Pinus Pumilio Haenke). Das Oel stammte aus Tyrol, besass das spec. Gew. 0,865 bei 15° und lenkte den polarisirten Lichtstrahl um ÷ 9° ab. Das Oel wurde verseift und dann fractionirt. In den einzelnen Fractionen fanden sich Pinen, ferner in der bei 172—175° siedenden Menge Phellandren, sowie Silvestren (charakterisirt durch sein bei 72° schmelzendes Chlorhydrat), die Fraction 215—230° ergab Borneol und der über 250° siedende Theil des Oeles Sesquiterpen. Das Borneol war auch hier an Essigsäure gebunden und zwar betrug die Menge des Bornylacetates 5 %. — Ein von den Verfassern von der Firma Carlsson's Wwe. in Jönköping bezogenes Schwedisches Kiefernnadelöl, das für medicinische Zwecke in den Handel gebracht wird, zeigte das spec. Gew. 0,872 bei 15° und die optische Drehung + 10° 40'. Das verseifte Oel wurde fractionirt, ergab Pinen, Silvestren und 3,5 % Bornylacetat. Da das schwedische Kiefernnadelöl in bezug auf sein optisches Verhalten von allen anderen Coniferenölen abwich, so prüften die Verfasser auch das aus in Deutschland wachsenden Kiefernnadeln gewonnene Oel. Sein spec. Gew. war 0,886 bei 15°, sein Drehungsvermögen + 10°. Die chemische Untersuchung ergab Rechts-Pinen, Rechts-Silvestren, Sesquiterpen und einen Essigsäureester, wahrscheinlich Bornylacetat. — Zum Schluss ihrer Arbeit geben die Verfasser noch eine tabellarische Uebersicht über die Bestandtheile der Fichtennadelöle. Nach dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass Pinen in allen enthalten ist, in den Oelen der Tannen und der Fichte die linksdrehende Modification, in der gewöhnlichen Kiefer das Rechts-Pinen, in der Latschenkiefer vermuthlich beide Modificationen. Rechts-Silvestren ist in den Nadeln der Latschenkiefer und der gewöhnlichen Kiefer vorhanden, Links-Limonen nur in den Oelen der Edeltanne. Auch bezüglich der Menge des Bornylacetates zeigen die einzelnen Oele, wie aus obigen Angaben zu ersehen, grosse Verschiedenheiten. Im Anschluss an diese Untersuchungen bringen die Verfasser noch einige Notizen über Bornylacetat und einige andere Ester des Borneols. Zunächst weisen sie nach, dass der natürliche Bornylester der Essigsäure in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Links-Borneol dargestellten Ester übereinstimmt und der synthetisch dargestellte Ester des Rechts-Borneols sich nur durch seine Rechtsdrehung unterscheidet. Von diesen beiden Estern führen die Verfasser noch eine von Franke ausgeführte krystallographische Untersuchung an und schliessen die Arbeit mit einer Uebersicht der Eigenschaften der Bornyl-Ester der Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure.

Zur *Werthbestimmung der Fichtennadelöle* ist ausser der Bestimmung des specifischen Gewichts, des optischen Drehungsvermögens und des Siedeverhaltens, auch die Ermittlung des Gehalts an Estern (Bornylacetat, dem Träger des eigentlichen „Tannenduftes") nothwendig. Die quantitative Esterbestimmung geschieht in der üblichen Weise durch Verseifen des Oels mit

alkoholischer Kalilösung von bekanntem Gehalt und Zurücktitriren mit Säure. Aus der Menge des gebundenen Kalis berechnet man den Gehalt an Bornylacetat [1]).

Schimmel u. Co.[2]) erhielten aus frischen Trieben der *Latschenkiefer*, welche aus Siebenbürgen geliefert worden waren, ein kräftig aromatisch riechendes Oel. Der procentuale Gehalt der Triebe war 0,260. Das Oel zeigt folgende Eigenschaften: spec. Gew. 0,892 bei 15° C., opt. Dreh. — 8° (bei 100 mm Säulenlänge), Gehalt an Ester (Bornylacetat) 8,7 %. Das Oel unterscheidet sich somit von früher untersuchten Handels-Oelen durch höheres specifisches Gewicht und grösseren Estergehalt.

Borneol wird von Schimmel u. Co.[3]) erneut für Parfümeriezwecke empfohlen, da es einen kräftigen und angenehmen, an Patchouli und Ambra erinnernden Geruch besitzt. Sch. u. Co. geben eine Tabelle derjenigen Pflanzen, in denen das Borneol im freien Zustande oder in Form von Estern bisher gefunden wurde. Im freien Zustande ist Borneol enthalten im Borneokampher, im Ngaikampher (von Blumera balsamifera D. C.), Rosmarin, Schlangenwurzel; als Essigsäure-Ester in Latschenkiefern-Oel, Fichtennadel-Oel (von Picea vulgaris Lk.), im Oel von Abies canadensis L., A. sibirica, A. excelsa Lk., Thymus capitatus, Satureja thymbra; als Essig- und Valeriansäure-Ester im Kesso-Oel (von Valeriana off. var. angustifolia); als Ameisen-, Essig- und Valeriansäure-Ester im Baldrian-Oel. Wegen des allgemeinen Interesses, welches der Essigsäure-Ester des Borneols als riechender Bestandtheil der Fichtennadel-Oele verdient, haben Sch. u. Co. das Bornylacetat (von intensivem Geruch nach Tannennadeln) dargestellt; es krystallisirt in rhombischen Säulen, besitzt das spec. Gew. 0,991 bei 15°, schmilzt bei 29° und siedet bei 10 mm Druck bei 98°. Das Bornylformiat von 1,013 spec. Gew. bei 15° siedet bei 10 mm bei 90° und besitzt einen dem Acetat ähnlichen Geruch. Auch das Bornylvalerianat (Siedepunct 128 bis 130° bei 10 mm; spec. Gew. 0,956) dürfte als wesentlicher Bestandtheil des Baldrian-Oeles dessen Wirkungen in verstärktem Maasse besitzen.

Guajakholz-Oel. Dieses von Schimmel u. Co.[4]) zuerst in den Handel gebrachte Oel hat sich als sehr brauchbar und werthvoll erwiesen. Der ihm anhaftende feine Theegeruch ist in gleichem Maasse keinem anderen ätherischen Oel eigen und es lassen sich mit dem Guajakholz-Oel in der Hand eines geschickten Parfümeurs wundervolle Effecte erzielen. Das Oel ist schon bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch und löst sich leicht in Sprit auf. — Unter dem Phantasienamen Champaca-Oel oder Champacaholz-Oel wird neuerdings von verschiedenen Seiten ein Fabrikat in den Handel gebracht, welches mit dem echten Champaca-Oel aus den Blüthen von Michelia Champaca nicht die geringste Aehnlichkeit hat, dasselbe ist vielmehr vollkommen iden-

---

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April, S. 30. 2) ebenda Oct., S. 19. 3) ebenda April, S. 62 u. 65. 4) ebenda S. 33.

tisch mit unserem Guajakholz-Oel. Der von Merck (S. 444) in diesem Pseudochampacaöl gefundene, „Champacol" genannte Körper ist, trotz der etwas abweichenden Angaben über seine Eigenschaften, nichts anderes, als der im Jahresber. 1892, 457 erwähnte krystallinische Alkohol. Das echte Champacaöl ist seit Jahren aus dem Handel verschwunden; Bemühungen, dieses prächtige Product wieder zu beschaffen, sind bisher erfolglos geblieben. Der Champacabaum (Michelia Champaca L., Magnoliaceae) kommt in Vorderindien, auf den Sundainseln und den Philippinen sowohl wild, als auch im cultivirten Zustande häufig vor. Die Blüthen gleichen einer doppelten Narcisse, sie besitzen einen wundervollen kräftigen Wohlgeruch, werden deshalb hochgeschätzt und müssen sehr theuer bezahlt werden. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass die Blüthen in Folge ihrer fleischigen Beschaffenheit sehr leicht in Fäulniss übergehen, also ganz frisch verarbeitet werden müssen.

Heliotropin. Seit einigen Jahren wird von Paris aus ein „Heliotropine amorphe" in den Handel gebracht, welches besonders für den Export empfohlen ist, da es haltbarer und widerstandsfähiger sein soll als das gewöhnliche Heliotropin. Dasselbe ist nach Schimmel u. Co. [1]) ein Gemisch von Vanillin mit Heliotropin und einem indifferenten Körper, ist also keineswegs ein neues chemisches Präparat.

Ingber-Oel. Die *chemische Zusammensetzung* dieses Oeles ist bis jetzt noch völlig unbekannt. Eine von Schimmel u. Co. [2]) unlängst vorgenommene Untersuchung ergab die Anwesenheit von Kamphen, charakterisirt durch das daraus gebildete Isoborneol vom Schmelzpunct 212°. Ferner wurde in dem Oel Phellandren nachgewiesen. Das dargestellte Phellandrennitrit schmolz bei 102° C.

Ein in Japan von P. Schramm [3]) destillirtes *Ingber-Oel* besitzt das spec. Gew. 0,883 bei 15°; opt. Dreh. —26° 52′ und erwies sich von tadelloser Qualität.

Kaempferia rotunda-Oel. Aus dem Wurzelstock zu 0,2 % gewonnen. Specifisches Gewicht des frischen Oeles 0,886—0,894 bei 26°. Die erste Hälfte siedet unter 200°, die zweite zum grössten Theile bei 240° [4]).

Kalmusöl. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [5]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt für den Artikel Oleum Calami folgende Fassung vor:

Aus der Kalmuswurzel destillirtes Oel. „Dasselbe ist von" gelbbräunlicher Farbe, sehr aromatisch, mit bitterem Beigeschmacke. „Die Mischung von 1 g Kalmusöl mit 1 g Weingeist wird durch ein Tropfen Eisenchloridlösung dunkelbraunröthlich gefärbt".

Kamphersäure. Die ständige Commission [6]) zur Bear-

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct., S. 57. 2) ebenda S. 22. 3) ebenda S. 46. 4) ebenda S. 47. 5) Apoth. Ztg. 1893, 361; s. auch S. 430. 6) Apoth. Ztg. 1893, 617.

beitung des Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme von Kamphersäure in folgender Fassung:

Acidum camphoricum.

Kamphersäure.

Farblose Krystallblättchen oder ein weisses Pulver von säuerlichem und hinterher etwas bitterem Geschmacke, bei 178—180° schmelzend, im Probierrohre stärker erhitzt, stechend riechende, dicke, weisse Dämpfe ausgebend und unter Bildung eines weissen Sublimates vollständig sich verflüchtigend. Kamphersäure löst sich in ungefähr 140 Theilen kaltem, in 8 Theilen siedendem Wasser, in 1,3 Theilen Weingeist, in 1,8 Theilen Aether und in etwa 1000 Theilen Chloroform.

Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier. Von Ammoniakflüssigkeit, sowie von Natronlauge wird Kamphersäure in reichlicher Menge aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Kamphersäure sei geruchlos. Ihre kalt gesättigte Lösung darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden. Mit 2 cc derselben, mit 2 cc Schwefelsäure gemischt, sollen beim Ueberschichten mit 1 cc Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen.

1 g Kamphersäure soll 10 cc Normal-Kalilauge sättigen.

Koriander-Oel. Es treten vielfach verfälschte Oele auf. Echtes Oel muss folgender *Prüfung* entsprechen: Es muss mit drei Theilen Weingeist von 70 Volumprocenten bei 20° eine klare Lösung geben, während Zusätze von Terpentinöl, Cedernholzöl etc. sich durch ihre Unlöslichkeit verrathen. Das spec. Gewicht des Korianderöls schwankt zwischen 0,870—0,882, während das optische Drehungsvermögen Unterschiede von + 4° bis + 13° zeigt. — Als wichtigsten Bestandtheil isolirte Semmler bereits früher aus dem Koriander-Oele einen zwischen 194° und 190° siedenden alkoholischen Körper der Formel $C_{10}H_{17}OH$, den er Koriandrol nannte. Später wiesen Schimmel u. Co. (s. Jahresber. 1892, 449) dann das Vorkommen von Rechts-Pinen in geringen Mengen nach. Nach einer neuerdings erschienenen Abhandlung von Barbier [1]) muss nun das Koriandrol als rechtsdrehende Modification des Linalools angesehen werden. Beide Körper besitzen, bis auf das Rotationsvermögen, das bei beiden entgegengesetzt ist, dieselben physikalischen Eigenschaften, und zeigen sich auch in ihren chemischen Eigenschaften vollkommen identisch. Sie geben bei der Oxydation denselben Aldehyd (Citral), spalten in gleicher Weise Wasser ab und lassen sich endlich beide durch geeignete Behandlung in Geraniol überführen.

Kümmelöl. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt folgende Fassung in Vorschlag:

Oleum Carvi.

Carvol.

„Der sauerstoffhaltige Antheil des ätherischen Oeles der Kümmelfrucht". Blassgelbliche oder farblose bei 224° siedende Flüssigkeit von 0,96 spez. Gew., von feinem Kümmelgeruche und „aromatischem Geschmacke. 1 Theil Carvol löst sich in 1 Theile verdünntem, sowie bei 20° in 20 Theilen 50 %igem Weingeist und in 1 Theile einer Natriumsalicylatlösung (1 = 2) klar auf".

---

1) durch Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct., S. 13. 2) Apoth. Ztg. 1893, 361.

„Die Auflösung von 1 g des Oeles in 1 g Weingeist darf durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nicht verändert oder nur schwach röthlich bis violett gefärbt werden."

Die fortgesetzten *Untersuchungen des Carvols und seiner Abkömmlinge* haben Wallach[1]) wiederum zu sehr wichtigen Entdeckungen geführt: Durch Oxydation des Dihydrocarveols, $C_{10}H_{18}O$, mit Chromsäure wurde ein Keton, Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ gewonnen, welches bei 221—222° siedet und mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung giebt. Der Geruch des Ketons erinnert zugleich an Menthon und an Carvol. Das Dihydrocarvon ist optisch activ; beim Uebergang vom Alkohol in das Keton findet Drehungswechsel statt, es entsteht also aus rechtsdrehendem Dihydrocarveol linksdrehendes Dihydrocarvon. Rechts- und Links-Dihydrocarvon geben mit Hydroxylamin Oxime, welche den polarisirten Lichtstrahl im gleichen Sinne ablenken wie die zugehörigen Ketone, und welche bei 88—89° schmelzen. Mischt man Lösungen gleicher Mengen der beiden activen Oxime, so krystallisirt ein neues, inactives Dihydrocarvoxim vom Schmelzp. 115—118° aus. Beim Kochen des Dihydrocarveols mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Wallach Terpinen. Wird Carvoxim mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht neben Carvol und Carvacrol auch Carvacrylamin. Durch Reduction des Carvoxims mit Natrium, oder durch Erhitzen des Carvols mit Ammoniumformiat wird Dihydrocarvylamin $C_{10}H_{17}NH_2$ gebildet, welches bei 220° siedet; spec. Gew. 0,885 $^n/D$ 1,48168. Das Chlorhydrat dieser Base wird durch trockene Destillation in Salmiak und Terpinen gespalten. Wird dagegen das Chlorhydrat mit Natriumnitritlösung erwärmt, so sondert sich unter Stickstoffabscheidung ein Oel ab, in welchem Wallach neben Dihydrocarveol beträchtliche Mengen von Dipenten nachweisen konnte.

Baeyer[2]) hat in letzter Zeit ebenfalls Untersuchungen der *Derivate des Carvols* ausgeführt. Auch dieser Forscher hat durch Oxydation des Dihydrocarveols das oben beschriebene Keton $C_{10}H_{16}O$ gewonnen, dessen bei 88° schmelzendes Oxim dargestellt wurde. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf das Jodhydrat des Dihydrocarveolacetats erhielt Baeyer das Tetrahydrocarveolacetat, aus welchem durch Verseifen mit Aetzkali der Alkohol $C_{10}H_{20}O$ gewonnen wurde. Derselbe ist eine dickliche, schwach riechende Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirt werden konnte. Wird dieser Alkohol mit Chromsäure oxydirt, so entsteht Tetrahydrocarveol, Siedepunct 222—223°, welches mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung, mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmelzpunct 99—101° giebt. Durch Einwirkung von Natrium wird dasselbe in Tetrahydrocarveol zurückverwandelt. Wird Tetrahydrocarveol mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man ein Bromid, welches beim Kochen mit Chinolin einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ Carvomenthen, liefert. Derselbe siedet

---

1) Lieb. Annal. 275, 110. 2) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 820.

bei 175—176°, addirt 2 At. Brom und giebt damit ein flüssiges Dibromid. Wird Limonendijodhydrat mit Zinkstaub reducirt, so entsteht ein Kohlenwasserstoff, welcher dem Carvomenthen so ähnlich ist, dass Baeyer beide Körper für identisch hält.

Landanum-Oel (*Cistus creticus*). Das ziemlich kostbare Harz, dessen Geruch beinahe dem einer feinen Ambra gleichkommt, lieferte 0,91 % eines goldgelben ätherischen Oeles von schönem, kräftigem Ambrageruch und einem spec. Gew. von 1,011 bis 15°. Nach halbjährigem Stehen hatten sich prachtvolle Krystalle abgesetzt, welche vielleicht den vierten Theil des Oeles ausmachen dürften [1]).

Lavendel-Oel. Ausser den Estern (Linalylacetat, Linalylbutyrat und Geranylacetat), deren genaue Bestimmung keine Schwierigkeiten bietet, enthält das Lavendel-Oel eine grosse Menge freien Linalools. Ein hoher Estergehalt wird immer zu Gunsten eines Oeles sprechen, aber man wird auch ein Oel mit niedrigerem Gehalt an Estern noch als gut bezeichnen müssen, sobald dieser Mangel durch eine grössere Menge Linalool gedeckt ist. Die Versuche, welche von Schimmel u. Co. [2]) zur quantitativen Linaloolbestimmung durch Ueberführung in Linalylacetat angestellt worden sind, haben bis jetzt wegen der Unbeständigkeit des Linalools nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Zur Esterbestimmung im Lavendel-Oel wird eine abgewogene Menge Oel mit 20 bis 30 cc alkoholischer Kalilösung von bekanntem Gehalt verseift und der Ueberschuss des angewendeten Kalis durch Titrirung mit Normalschwefelsäure bestimmt. Aus den Ergebnissen folgt, dass man den Estergehalt eines guten Lavendel-Oeles durchschnittlich wohl zu 30 bis 33 % annehmen darf. Auch bei Gegenwart grösserer Mengen von Terpentin-Oel giebt die Methode richtige Resultate. — Im Gegensatz zu einer früheren Erklärung bezeichnen Sch. u. Co. die Löslichkeitsprobe in 70 %igem Alkohol als brauchbar; sie haben sich überzeugt, dass alle zweifellos guten Oele in 3 Volumen 70 %igem Alkohol löslich sind. Spik-Oel, welches ebenfalls zur Verfälschung von Lavendel-Oel häufig benutzt wird, enthält zwar etwa 30 % eines alkoholischen Bestandtheils, aber nur geringe Mengen eines Esters. Zusatz von Spik-Oel zu Lavendel-Oel drückt daher den Estergehalt des letzteren beträchtlich herab. Das sicherste Mittel, die Verfälschung des Lavendel-Oeles mit Spik-Oel zu entdecken, bietet der Nachweis des Cineols, welches in reinem Lavendel-Oel fehlt, aber dem Spik-Oel als natürlicher Bestandtheil angehört.

Da Lavendel-Oel häufig mit *Terpentin-Oel verfälscht* wird, so war es von Werth, festzustellen, ob echtes Lavendel-Oel schon von Natur Pinen enthält. Dies ist, wie Schimmel u. Co. [3]) gefunden haben, beim französischen, wenn auch in sehr kleiner Menge, der Fall, das eigene Destillat enthielt kein Pinen. Auch

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr., S. 63, Oct., S. 24. 2) ebenda Apr., S. 36. 3) ebenda Oct., S. 25.

Cineol ist im Lavendel-Oele nur sehr wenig vorhanden, ein grösserer Gehalt daran lässt auf Verfälschung mit Spik-Oel schliessen, wie ein grösserer Pinengehalt den Verdacht einer Fälschung mit Terpentin-Oel rechtfertigt, zumal wenn derselbe durch die Bestimmung des Estergehaltes, des specifischen Gewichtes, der optischen Drehung und der Löslichkeit in 70 %igem Alkohol gestützt wird.

Licari-Kanali-Oel. Ueber dieses Oel ist bereits im Jahresber. 1892, 463 eingehend berichtet worden. Ph. Barbier[1]) hat seine Untersuchungen fortgesetzt und folgende zusammenfassende Ergebnisse erhalten. Er hat in dem Oel einen primären Alkohol der Fettreihe vom Siedepunct 199—200°, opt. Dreh. — 18° 21′ und der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ aufgefunden und nennt denselben Licareol. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 150° lieferte der Alkohol einen bei 176—178° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Licaren), opt. Dreh. + 7° 51′; mit Chlorwasserstoff bildete Licaren ein flüssiges Chlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, mit Brom ein bei 103—104° schmelzendes Tetrabromid. Das Nitrosochlorid des Kohlenwasserstoffs lieferte beim Kochen mit alkoholischem Kali Nitrosolimonen vom Schmelzpunct 72°. Licaren sollte demnach identisch sein mit Rechts-Limonen. Nach der schwachen optischen Drehung des Licarens ist aber anzunehmen, dass dasselbe ein Gemenge von wenig Limonen mit Dipenten und Terpinen ist. Ausserdem entstand beim Erhitzen mit Acetanhydrid das Acetat eines isomeren Alkohols $C_{10}H_{18}O$, welcher Licarhodol genannt wird. Dieser siedete von 225—227°, gab bei der Oxydation denselben Aldehyd wie das Licareol und ist nach der Ansicht des Verfassers die stabile stereoisomere Form des Licareols. Nach Bouchardat[2]) ist Licarhodol identisch mit Geraniol, welches er auf ähnliche Weise aus dem Linalool des Oeles von Lavandula spica dargestellt hat. Die Eigenschaften des Licareols und seiner Derivate lassen keinen Zweifel, dass Licareol gleich ist mit Linalool, welches nicht nur dem Linaloe-Oel, sondern auch dem Lavendel-Oel und Bergamott-Oel als wichtiger Bestandtheil angehört. Ferner untersuchte Barbier das Koriander-Oel (s. dieses) und fand, dass das Koriandrol nichts anderes ist als die rechtsdrehende Modification des Licareols, also Rechts-Linalool. Siedepunct 196—198°, opt. Dreh. + 15° 1′. Durch Oxydation erhielt er den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, (Licareal) und die Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Licarensäure); mit Chlorwasserstoff das flüssige Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. Unter dem Einfluss von Acetanhydrid bildete sich Rechts-Limonen und der Essigester des Licarhodols. Koriandrol unterscheidet sich demnach vom Licareol (Linalool) nur durch den Sinn der optischen Drehung.

Mirbanöl (Nitrobenzol.) Die meisten im Handel befindlichen Producte erwiesen sich als Nitrotoluol, bezw. als Gemische von Nitrobenzol und Nitrotoluol. Ein gutes Mirbanöl muss nach

1) Compt. rend. CXVI, 883, 993, 1062, 1200. 2) ebenda 1253.

Schimmel u. Co.[1]) ein spec. Gewicht von mindestens 1,200 bei 15° haben. Es darf beim Kochen mit Natronlauge nicht gefärbt werden, muss bei — 2° krystallisiren und einen angenehmen Geruch nach bitteren Mandeln zeigen.

Nelken-Oel. Das *specifische Gewicht des Nelken-Oeles* haben Schimmel u. Co.[2]) an einer unzähligen Reihe von Beobachtungen mit 1,060—1,070 bei 15° C. festgestellt. Bei den Anforderungen unter 1,060 zu gehen, wie es die niederländische (1,041—1,060) und die japanische Pharmakopoe that (1,04—1,06), halten sie nicht für empfehlenswerth, würden vielmehr ein Nelken-Oel mit einem specifischen Gewicht von 1,04—1,041 als unbedingt verdächtig bezeichnen müssen. Auch das Destillat aus Nelkenstielen besitzt ein specifisches Gewicht von 1,055—1,65, weicht also vom Nelken-Oel aus Nelken nicht wesentlich ab.

Von der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Eugenols und Vanillins ausgehend, haben Jorissen und Hairs[3]) die *Anwesenheit von Vanillin in den Nelken und im Nelkenöle* vermuthet und aus einer ätherischen Tinctur durch Behandeln mit Natriumsulfitlösung, Entfernung der schwefligen Säure und Ausschütteln mit Aether einen stark nach Vanille riechenden Rückstand erhalten. Bei analoger Behandlung ergab auch das Nelkenöl in Wasser, namentlich beim Erhitzen, auch in Alkohol und Aether lösliche, bei 79° schmelzende, leicht sublimirende Krystalle, die von Eisenchlorid gefärbt wurden. Der Ertrag war indess so gering, dass weitere Untersuchungen nicht angestellt werden konnten.

Gelegentlich einer forensischen Untersuchung war J. Stern[4]) veranlasst, *Nelkenöl und Pimentöl mit einander zu vergleichen;* es ergab sich, dass dieselben im allgemeinen Verhalten, ihren physikalischen Eigenschaften und Reactionen (ebenso auch in der chemischen Zusammensetzung: Eugenol und ein Sesquiterpen) identisch sind. Nachstehende Reagentien gaben die verzeichneten Reactionen:

Alkoholische Salzsäure färbt bräunlich. Aetherische Bromlösung: Anfangs farblos, dann hellgrün. Schwefelsäure: roth (mit violettem Schimmer). Fröhde's Reagens: dunkelblut-, dann kirschroth. Mischung von 6 Vol. concentr. Schwefelsäure mit 1 Vol. einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid (1 : 20): rothbraun bis blutroth und dann kirschroth. Rauchende Salpetersäure: rothbraun (unter Zischen). Pikrinsäure: wird gelöst. 5 Tropfen des Oeles mit 10 cc Kalkwasser kräftig geschüttelt: geben eine flockige, zum Theil an der Gefässwandung haftende Ausscheidung. 2 Tropfen des Oeles in 4 cc Alkohol gelöst und ein Tropfen Eisenchlorid zugesetzt: geben eine grüne, dann blaue, in roth und gelb übergehende Färbung.

Die Commission des Deutschen Apothekervereins[5]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt folgende Fassung für den Artikel „Nelkenöl“ vor:

---

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 44. 2) ebenda, Oct. S. 28. 3) Journ. de Pharm. et de Chem. 1893 T. 27, 231. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 137. 5) Apoth. Ztg. 1893, 361.

Oleum Caryophyllorum.

Eugenol.

„Der sauerstoffhaltige Antheil des ätherischen Oeles der Gewürznelken. Eine farblose oder gelbliche, an der Luft sich bräunende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von scharf aromatischem Geruche und Geschmacke, welche bei 253—254° siedet und bei 15° das spec. Gewicht 1,072 besitzt. Eugenol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Essigsäure und in 2 bis 3 %ig. Kalilauge. Schüttelt man 5 Tropfen Nelkenöl mit 10 cc Kalkwasser kräftig durch, so entsteht eine flockige zum Theil an den Wänden des Gefässes haftende Abscheidung. Die Auflösung von 2 Tropfen Nelkenöl in 4 cc Weingeist wird durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung grün gefärbt; 1 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung (Lösung von 1 Theil der Auflösung von 1,280 spec. Gew. in 20 Theilen Wasser) ruft in der Auflösung von 2 Tropfen Nelkenöl in 4 cc Weingeist eine blaue Färbung hervor, welche allmählig durch roth in gelblich übergeht."

Wird „1 g Eugenol" mit 20 cc heissem Wasser geschüttelt, so darf dieses blaues Lackmuspapier nur undeutlich röthen. Das nach dem Erkalten klar filtrirte Wasser darf sich mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung nur vorübergehend graugrünlich, aber nicht blau färben.

1 Theil Eugenol muss sich in 2 Theilen verdünnten Weingeistes, sowie in 1 Theil einer Natriumsalicylatlösung (1 = 2) klar auflösen.

Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul erhielten ein Patent (No. 70058) auf ein Verfahren zur Herstellung von *Jodderivaten des Eugenols.* Dieses wird in alkoholischer Lösung mit Jod behandelt. Werden hierbei äquivalente Mengen von Eugenol, Natriumhydroxyd und Jod verwendet, so erhält man ein hellgelbes, geruchloses und bei 150° schmelzendes Product. Wendet man dagegen mehr Jod und Alkali an, so entstehen dunkelgefärbte Producte, welche die Gruppe OJ enthalten, z. B. einen bei 85° schmelzenden Körper. Die jodhaltigen Stoffe sollen in der Pharmacie Verwendung finden. —

Mit Obigem zusammenhängend ist das derselben Firma ertheilte Patent No. 70274 auf die Herstellung von *Polyisoeugenol.* Es wird Isoeugenol mit geringen Mengen von Condensationsmitteln, wie Mineralsäuren, Säurechloriden, erhitzt. Dadurch erhält man einen Krystallkuchen von Polyisoeugenol, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln vom Schmelzpunct 98° und soll u. A. als Arzneimittel dienen.

Darstellung von Eugenolessigsäureamid. D. R.-P. 65893 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Eugenolessigsäure, erhalten aus Eugenolnatrium und Monochloressigsäure wird zunächst durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure oder Salzsäuregas in den Aether, eine in Wasser unlösliche, ölartige Flüssigkeit übergeführt und aus diesem durch Mischen mit alkoholischer Ammoniaklösung oder durch Schütteln mit starkem wässrigen Ammoniak das entsprechende Amid hergestellt. Dieses krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunct 110° C. und besitzt anästhetische und antiseptische Eigenschaften.

Niaouli-Oel von Melaleuca viridiflora hat G. Bertrand[1])

---

1) Compt. rend. 1893, CXVI. 1070.

näher untersucht. Darnach hat das blassgelbe Oel, von welchem die Blätter der genannten Myrtacee etwa 2½ % ihres Gewichtes bei Destillation mit Wasser liefern, ein specifisches Gewicht von 0,922 und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes um 0° 42′ nach rechts ab. Bei Behandlung mit Kali und Natriumbisulfit treten Baldriansäure, Benzaldehyd und Baldriansäureäther in kleinen Mengen auf. Von dem Oele gehen ⅘ unter 180° über. Hiervon ist ein Theil ein bei 155—156° siedendes Terebenthen, das mit Salzsäure ein krystallinisches Monochlorhydrat erzeugt; ein anderer Theil siedet bei 175—176° und scheidet bei — 6° eine kampherartig riechende, optisch inactive Krystallmasse aus, die aus Eucalyptol zu bestehen scheint. Die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle abscheiden (Citren?), hat einen Citronengeruch und scheint eine Mischung von Eucalyptol mit einem Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$ zu sein. Die über 180° siedende Fraction bildet eine sirupöse Flüssigkeit, die bei etwa 202° siedet und bei — 50° eine kleine Menge Krystalle abscheidet, unter deren Einflusse auch die übrige Masse bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Gereinigt entspricht sie der Formel $C_{10}H_{18}O$ und gleicht im Uebrigen ganz dem Terpineol von Bouchardat und Laffont; nur ist sie nicht optisch inactiv, sondern schwach linksdrehend. Als fünfter Bestandtheil ist eine harzartige Substanz von grünlicher Farbe vorhanden, die den Rückstand der Destillation bildet. Eine Mischung von Eucalyptol, Citren und Terpineol stellt nach Bertrand auch das von List durch Erhitzen von Terpin mit angesäuertem Wasser dargestellte Terpinol dar, so dass Niaouliöl, wenn man von dem rechtsdrehenden Terebenthen absieht, künstlich in ausserordentlich einfacher Weise darzustellen ist. Der Umstand, dass Bouchardat ein Citren durch Erhitzen von Valerylen aus Amylalkohol erhielt, gab Bertrand Veranlassung, sowohl im Niaouliöle als im Cajeput- und Eucalyptusöle nach Amylalkohol zu forschen, und es ist ihm in der That gelungen, in allen diesen ätherischen Oelen Spuren davon nachzuweisen.

Nach Blanc [1]) besitzt das Niaouliöl ein ausserordentlich angenehmes Aroma, das an den Geruch von Eucalyptus, Terpentin, Kampher und Geraniumöl erinnert. Der Geraniumgeruch tritt namentlich beim Verdunsten auf der flachen Hand ein. Im Uebrigen glaubt er, dass das Oel nichts anderes wie Cajeputöl sei, und identificirt sogar die Stammpflanze des Niaouliöls, Melaleuca viridiflora, mit Melaleuca minor Sm., wofür allerdings der Beweis noch zu erbringen ist. Das Niaouliöl ist übrigens citronengelb und nicht grün, wie das Product aus Niederländisch-Ostindien. Man scheint das Oel übrigens in Frankreich bereits medicinisch zu verwenden. Als Dosis wird 0,2—0,5 pro die angegeben; man reicht es in Kapseln.

Nerolin Ia cryst., als *Ersatz für Orangenblüthenöl* von

---

1) Rév. de Thérap. LX. 239.

Schimmel u. Co.[1]) dargestellt, soll an Ausgiebigkeit einem guten Neroli-Oel ungefähr quantitativ gleich sein. Es löst sich in fast jedem Verhältniss in Spiritus, fetten und ätherischen Oelen und wird namentlich zur Herstellung von Eau de Cologne und zum Parfümiren von Toilettenseifen empfohlen, weil es widerstandsfähiger als Neroli-Oel ist. Das Nerolin Ia cryst. bildet schöne, blendend weisse Krystallschüppchen und ist an einem kühlen Orte aufzubewahren.

Paracotorinden-Oel. Aus 50 Kilo Paracotorinde erhielten Schimmel u. Co.[2]) 0,760 g ätherisches Oel, was einem Gehalt von reichlich 1½ % entspricht. Ueber die Abstammung der Cotorinden befindet man sich noch immer im Unklaren (s. auch S. 125). Das von Sch. u. Co. destillirte Oel zeigt ein spec. Gew. von 1,018 und dreht (bei 100 mm) + 5° 40'. Löslich ist dasselbe in 3 Volumtheilen 70 %ig. Alkohols. Ueber die chemische Untersuchung des Oeles s. Jahresber. 1892, 465.

Pfefferminzöl. Schimmel u. Co.[3]) bringen zum ersten Male ein aus selbst erbauter Pfefferminze gewonnenes Destillat auf den Markt, das den feinsten englischen Oelen vollkommen ebenbürtig ist und sich noch durch grosse Löslichkeit auszeichnet. Das Oel ist ungemein ausgiebig, ohne bitteren Beigeschmack und von stark kühlendem Effect auf der Zunge.

In einem Fachblatt war unlängst von einer *Verfälschung des Mentholes mit Magnesiumsulfat* (Bittersalz), dessen Krystallform allerdings der des ersteren ähnelt, die Rede. Zur Erkennung wurde Behandlung mit Chloroform vorgeschlagen, welches das Menthol löst, während Bittersalz ungelöst zurückbleibt.[4])

Die *Ester des Menthols* dürften medicinisches Interesse beanspruchen; so verbindet z. B. dessen Ameisensäure-Ester (Siedepunct 95° bei 10 mm, Schmelzpunct 9°) die Wirkungen der Ameisensäure und des Menthols; auch das Mentholvalerianat (Siedepunct 125 bis 127° bei 10 mm) empfehlen Schimmel u. Co.[5]) in dieser Beziehung der Beachtung.

Zwei isomere Menthole. Durch Erhitzen von Menthon mit Ammoniumformiat und Verseifung der dabei entstehenden Formylverbindung wird Menthylamin gewonnen. O. Wallach und M. Kuthe[6]) haben neuerdings dargethan, dass bei dieser Reaction aus Linksmenthon und Ammoniumformiat nicht ausschliesslich Rechtsmethylamin entsteht, sondern auch immer etwas Linksmenthylamin, und zwar ist letzteres identisch mit dem aus Linksmenthon und Hydroxylamin erhaltenen Linksmenthonoxim beziehentlich durch Reduction desselben gewonnenen Körper. Nachdem somit die Existenz zweier vollständig verschiedener Menthylamine erwiesen ist, liegt es auch auf der Hand, dass diesen Körpern auch zwei Menthole von ganz verschiedenen Eigenschaften

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April. 2) ebenda. 3) ebenda, S. 49, Oct. S. 32. 4) ebenda, Oct. 57. 5) ebenda, April S. 62. 6) Ber. d. d. chem. Ges. XXV. 3313.

entsprechen müssen. Mit der Prüfung dieser Frage ist bereits Markownikoff beschäftigt, und zwar strebt derselbe die Ueberführung des Menthylamins in ein flüssiges Menthol an. Uebrigens darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch schon Berckenheim auf synthetischem Wege zu einem flüssigen Isomeren des Menthols gelangt ist.

Mentha canadensis-Oel. Ausbeute aus dem trockenen Kraut 1,23 %. Farbe röthlichgelb; Geruch stark an Poley erinnernd. Spec. Gew. 0,943 bei 15°. Es löst sich im doppeltem Volumen 70 %igen Alkohols klar auf.[1])

Poley-Oel. F. W. Semmler[2]) erhielt bei gelinder Oxydation des Pulegons (des Ketons des Poley-Oels) mit Kaliumpermanganat Aceton und β-Methyladipinsäure ($C_7H_{12}O_4$), Schmelzpunct 84,5°; bei kräftigerer Oxydation entsteht γ-Valerolacton-γ-Essigsäure $C_7H_{10}O_4$ (Schmelzpunct 60—65°). Erhitzt man die β-Methyladipinsäure mit Natronkalk, so destillirt eine durchdringend nach Camphorphoron riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O$; dieselbe ist ein Keton (β-Methylketopentamethylen), giebt mit Hydroxylamin ein Oxim $C_6H_{10}NOH$, welches in bekannter Weise in das entsprechende Amin und den zugehörigen secundären Alkohol übergeführt werden konnte.

In der Fabrik von Schimmel u. Co.[3]) in Garfield ist *Poley-Oel* aus den getrockneten Blättern von Hedeoma Pulegioides (Pennyroyal) destillirt worden. Die Oelausbeute aus getrockneten Blättern betrug 3 %; eine Destillation getrockneter Stengel und Blätter ergab nur 1,3 %. An diesem eigenen Destillat wurden folgende Eigenschaften festgestellt:

Spec. Gewicht bei 15° C. 0,932,
opt. Dreh. + 18° 43′ bei 100 mm Säulenlänge,
klar löslich in zwei und mehr Theilen 70 %igen Alkohols.

Pycnanthum incanum-Oel. Die Ausbeute aus trocknem Kraute betrug 0,98 %. Das Oel ist röthlichgelb gefärbt, hat ein spec. Gewicht von 0,935 bei 15° und löst sich im doppelten Volum 70 %ig. Alkohols.[4])

Rainfarrnöl. Im ätherischen Oel des Tanacetum vulgare ist nach Bruylants ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ enthalten, welcher mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung giebt und von Bruylants Tanacetylhydrin genannt worden ist. F. W. Semmler[5]) hat diesen Körper, den er *Tanaceton* nennt, genauer untersucht und ist dabei zu sehr interessanten Resultaten gekommen. Nach Semmler's Untersuchungen kommt das Tanaceton auch in anderen ätherischen Oelen vor, so in Salbeiöl, Wermuthöl und Thujaöl. Das Tanaceton ist identisch mit dem von Wallach zuerst beschriebenen Thujon (s. Jahresber. 1892, 472), demgemäss sind natürlich auch viele der dargestellten Derivate identisch, so ist

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893 April S. 62. 2) Ber. d. D. ch. Ges. XXV, 3515. 3) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct. S. 33. 4) ebenda S. 45. 5) Ber. d. D. ch. Ges. XXV, 3343, 3352 u. 3513.

z. B. Tanacetylamin = Thujonamin, Tanaceten = Thujen, Tanacetketocarbonsäure = Thujaketonsäure u. s. w.

Resedablüthenöl. Dasselbe wurde von Schimmel u. Co.[1]) in der Miltitzer Zweigfabrik aus frisch gepflückten Resedablüthen durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur gewonnen, ist fest und giebt den schönen Resedaduft in voller Natürlichkeit wieder, während es bekanntlich nur höchst mangelhaft gelingt, denselben durch Maceration an Fett zu binden. Es ist in reichlichen Mengen Spiritus klar löslich und ausserordentlich ausgiebig. — *Resedawurzelöl* ist schwefelhaltig und besitzt ausgeprägten Rettiggeruch. Es ist im Gegensatze zu dem Senföle der Senfsamen in den Resedawurzeln, deren Gehalt daran 0,035 % beträgt, fertig gebildet vorhanden, wurde vor etwa 20 Jahren von Vollrath zuerst beobachtet, der damit die Reactionen des Sulfocyanallyls erhielt, besteht aber wahrscheinlich nicht hauptsächlich daraus, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,085 bei 15° und eine optische Drehung von + 1° 30′ bei 100 mm.

Rosenöl. Eckart hatte bei seiner Untersuchung des *deutschen und türkischen Rosenöls* die Gegenwart von Aethylalkohol festgestellt. Bei der sofortigen Verarbeitung der Rosen inmitten der Schimmel'schen Rosenfelder bei Leipzig wurde jedoch das Rosenöl frei von Aethylalkohol erhalten, während in den vorhergehenden Jahren der Transport der Rosen nach Leipzig genügt hatte, um in ihren Blättern nicht unbeträchtliche Mengen von Aethylalkohol zu erzeugen. — Es ist eine dankbare Aufgabe, den Gährungsvorgang in den Rosenblättern näher zu studiren. Der in Frage kommende Körper dürfte sich nach Annahme von Th. Poleck [2]) in den Destillationsrückständen des inmitten der Rosengärten dargestellten Oels finden. Der in anderen ätherischen Oelen gefundene oder bei ihrer Darstellung (z. B. aus den Früchten von Heracleum giganteum, Pastinaca sativa, Anthriscus Cerefolium) auftretende Aethylalkohol verdankt wahrscheinlich ähnlichen Verhältnissen seine Entstehung.

Nach Th. Barbier [3]) ist das *Rhodinol* eine ölige, ohne Zersetzung bei 126,5° unter 16 mm Druck siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8956 und dem Rotationsvermögen $[\alpha]D = -2° 37'$ bei 25°; mittels Salzsäure ist daraus Dipentendichlorhydrat zu erhalten, es erfolgt dabei Schliessung des Kohlenstoffringes. Wie beim Linalool lässt die Constitutionsformel das Vorhandensein zweier Stereoisomeren voraussehen, einer beständigen und einer unbeständigen Verbindung, von denen die letztere durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in erstere überführbar ist. Das Rhodinol giebt, mit Essigsäureanhydrid im verschlossenen Gefässe auf 180° erhitzt, nur Rhodinolessigäther, $C_{10}H_{17}OC_2H_3O$, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche, vom

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct. S. 43. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1893, 38. 3) Compt. rend. 1893, 177.

spec. Gew. 0,9214 und dem S. P. 131°. Mit alkoholischem Kali verseift, wird daraus unveränderliches Rhodinol regenerirt.

Bulgarisches Rosenöl wurde von W. Markownikoff und A. Reformatsky [1]) untersucht. Die Oele drehten den polarisirten Lichtstrahl nach links und zwar 3° 34,5′, 3° 53′ und 3° 20′. Die Trennung des Oeles vom Stearopten geschah durch Filtriren bei 0° und bei —55°. Aus dem flüssigen Antheil wurde dann durch fractionirte Destillation eine Haupt-Fraction vom Siedepunkt 222 bis 225,5° isolirt. Die Analyse einer bei 224,7° siedenden Fraction führte die Verfasser zur Formel $C_{10}H_{20}O$. Sie nennen den Hauptbestandtheil *Roseol* und stellten aus ihm einen Essigsäureester dar, dessen Siedepunct bei 235—236° lag. Durch Verseifen wurde aus ihm unverändertes Roseol zurückerhalten. Wasserentziehende Agentien verwandelten den Alkohol in einen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse besser auf $C_{10}H_{18}$ als auf $C_{10}H_{16}$ stimmte. Beim Behandeln mit Chromsäurelösung wurde das Roseol zu einem Aldehyd von Citronen- oder Melissen-ähnlichem Geruch oxydirt. Seine Natriumbisulfitverbindung war krystallinisch. Das Roseol gehört der Reihe des Allylalkohols an und ist mit dem Allyldipropylcarbinol (Siedep. 192°) und Allyldipseudopropylcarbinol (Siedepunct 169—171°) isomer. Der Essigsäureester $C_{10}H_{19}O . CH_3CO$, wurde in Gestalt einer farblosen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit mit einem sehr zarten, dem Geruche des Rosenöls ganz unähnlichen, weit angenehmeren Dufte gewonnen. Ferner zeigt die Molekularrefraktion in der Formel des Roseols nur eine doppelte Bindung an, welcher entsprechend 2 Atome Brom addirt werden. Durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats bildet sich Glycerin $C_{10}H_{19}(OH)_3$, dessen Essigäther $[C_{10}H_{19}(O . C_2H_3O)_3]$, eine gelbe Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, während das Glycerin selbst eine sehr dicke, auch unter stärkerer Abkühlung nicht erstarrende, hellgelbe Flüssigkeit darstellt, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und noch schwerer in Aether löst. — Das Stearopten wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 98 %ig. Alkohol gereinigt und zeigte dann einen Schmelzpunct von 36,5—36,8°, der Erstarrungspunct lag bei 34°, der Siedepunct zwischen 350 bis 380°. Aus der Elementaranalyse und der Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult geht hervor, dass das Stearopten als ein Kohlenwasserstoff der Fettreihe mit der Formel $C_{16}H_{34}$ anzusprechen ist, dessen glänzende, weisse, krystallinische Tafeln geruchlos sind und beim Drücken zu einer dem erwärmten Paraffin ähnlichen Masse zusammenkleben.

Schimmel u. Co. [2]) widersprechen der Annahme von Markownikoff und Reformatsky, dass das *Stearopten des Rosen-Oeles* aus einem einzigen Kohlenwasserstoff der Fettreihe bestehe. Wie sie bereits im Jahre 1890, sowohl an selbst destillirtem deutschen,

1) Journ. f. prakt. Chem. 1893, 48. 2) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct. S. 35.

wie an türkischem Rosen-Oel nachgewiesen haben, lassen sich aus dem Stearopten, wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, mit Leichtigkeit Kohlenwasserstoffe von ganz verschiedenen Schmelzpuncten, + 22° und + 40°, isoliren, woraus hervorgeht, dass das Stearopten kein einheitlicher Körper sein kann. Die übrigen Ergebnisse der Arbeit von Reformatsky und Markownikoff stehen im Widerspruch mit den seiner Zeit von Eckart erhaltenen. Nach diesem besitzt der den Rosengeruch bedingende Alkohol die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, aus dem durch Wasserabspaltung Dipenten $C_{10}H_{16}$ entsteht. Vollkommen bestätigt wird dieses neuerdings durch Barbier, welcher durch Behandlung des Rhodinols mit trockener Salzsäure Dipentendichlorhydrat erhielt.

Schimmel u. Co.[1]) erhielten aus Kasanlik einige hundert Gramm eines grünen *Rosen-Oeles* von ganz absonderlich feinem Parfüm, ganz ähnlich dem deutschen Rosen-Oel, und brachten in Erfahrung, dass es nichts anderes sei, als die zuerst übergehenden Antheile des Rosen-Oeles, die sich bei Destillation der Rosen von selbst abscheiden, bevor das ölreiche Wasser von neuem destillirt wird. Es ist dadurch der Beweis geliefert, dass die Qualität des Oeles durch die wiederholte Destillation der ölreichen Wässer über freiem Feuer, nach türkischer Praxis, bedeutend leidet. Das gewöhnliche Rosen-Oel von gelber Farbe, hält im Parfüm mit diesem grünen ersten Destillat keinen Vergleich aus. Diese Erscheinung giebt jedenfalls zu denken. Es geht daraus hervor, dass aus der türkischen Rose mit rationelleren Einrichtungen ein Oel von weit besserer Qualität hergestellt werden könnte. Das erwähnte grüne Rosen-Oel zeigte bei näherer Betrachtung einen Schmelzpunct von 25° C. und den aussergewöhnlich hohen Stearoptengehalt von 63,7 %. Letzterer ist dadurch zu erklären, dass das Stearopten, weil unlöslich im Wasser, sich stets mit den zuerst übergehenden Oeltheilen durchsetzt, auf der Oberfläche des Wassers abscheidet.

Die *Oelrosen und ihre Cultur in Deutschland;* von Th. Waage[2]).

Die von Schimmel u. Co.[3]) errichtete Fabrik zur Herstellung ihrer Rosen-Specialitäten — *Rosen-Oel, Rosen-Wasser und Rosen-Pomade* — inmitten der Rosenfelder, ist fertig gestellt. Das Hauptaugenmerk ist darauf gerichtet gewesen, die Einrichtungen so zu treffen, dass jede Aufstapelung von gepflückten Rosen vollständig vermieden wird. Die Rosen wandern sofort nachdem sie gepflückt sind in die Destillirapparate, bezw. in die Macerations-Gefässe und geben in Folge dessen ihr Parfüm in vollster Frische und Feinheit ab.

Schimmel u. Co.[4]) stellen zwei Sorten *Rosenwasser* her:
zweifaches: 2 Kilo Rosen auf 1 Kilo Wasser,
sechsfaches: 6 „ „ „ 1 „ „

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 53. 2) Pharm. Ztg. 1893, 621 u. 632. 3) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 51, Oct. S. 33. 4) ebenda Oct. S. 34.

beide direct aus den Rosen und nicht als Nebenproduct bei der Rosen-Oel-Fabrikation gewonnen. Letzteres, d. h. das sechsfache Rosenwasser, besitzt die höchste Concentration, welche überhaupt zu erreichen ist. Wird dasselbe über Nacht in Eis gestellt, so scheiden sich an der Oberfläche deutlich sichtbar feine Oeltröpfchen ab. Normales Blumenmaterial vorausgesetzt, würde also ein Rosenwasser, welches mit mehr als der sechsfachen Rosenmenge dargestellt wird, nur in der Sommerwärme den Oelgehalt in Lösung behalten und praktisch nicht verwendbar sein.

Rosmarin-Oel. 1 Th. Oel muss sich, wie Schimmel u. Co.[1]) festgestellt haben, in 1/2 bis 1 1/2 Th. 90 %ig. Sprit bei einer Temperatur von 20° C. klar auflösen.

Santelöl. R. A. Cripps[2]) hat eine Anzahl *Santel- und Cedernholzöl-Proben* und Gemische beider chemisch und physikalisch untersucht und kommt zu dem Resultat, dass die *Anforderungen* an ein Ol. ligni Santal. folgendermaassen zu formuliren sind. Das Oel sei von dicklicher Consistenz, von blassgelber Farbe oder nahezu farblos. Der Geruch sei stark aromatisch, der Geschmack stechend und gewürzhaft, die Reaction neutral oder schwach sauer. Das spec. Gewicht darf 0,970 nicht übersteigen. Bei 15,5° C. bilde es eine klare oder nur schwach opalisirende Lösung mit dem 5fachen seines Volumens einer Mischung aus 5 vol. Theilen rectificirten Alkohols mit 1 vol. Theil destillirten Wassers. Es drehe die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links. Zwei Tropfen des Oeles mit 5 Tropfen Salpetersäure auf einem Porcellandeckel vermischt, müssen eine gelbe bis hellrothbraune Färbung geben, ohne Auftreten eines grünen oder violetten Randes während der Dauer von fünf Minuten. Für die vollständige Verseifung dürfen in alkoholischer Lösung nicht mehr als 1 % Kaliumhydrat erforderlich sein. Verhältnissmässig kleine Mengen von Cedernöl, Copaivabalsam, Ricinus- oder Terpentinöl sind durch diese Proben leicht in ostindischem Santelholzöl nachweisbar, während sie bei Zumischungen von westaustralischem oder westindischem Santelholzöl im Stiche lassen.

Diese Angaben von Cripps werden von Schimmel u. Co.[3]) bestätigt. Dieselben geben noch Folgendes an. Als niedrigst zulässige Grenze für ein normales Santelholzöl ist das spec. Gew. 0,975 anzusehen. Ostindisches Santelholz-Oel löst sich in 10 bis 12 Gewichtstheilen Alkohol von 70 Volum-% bei 20° klar auf, westindisches Santelholz-Oel giebt unter gleichen Verhältnissen erst mit 50—70 Theilen Alkohol eine opalisirende Lösung, Cedernholz-Oel von Juniperus virginiana endlich löst sich selbst in 100 Theilen 70 %ig. Alkohol noch nicht vollständig auf.

Diese Angaben sind nun neuerdings in der Pohl'schen[4])

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 54. 2) Am. Journ. of Pharm. 1893, 20. 3) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 54 u. Oct. S. 36. 4) Aus dem Bericht der Gelatine-Kapselfabrik von G. Pohl in Schönbaum bei Danzig; durch Pharm. Ztg. 1893, 663.

Gelatinekapselfabrik nachgeprüft worden und es wird von dieser Seite bestätigt, dass ostindisches Oel sich in 12 Th. Weingeist von 70 Vol.-% bei gelindem Erwärmen klar auflöst, während westindisches Santelöl und Cedernöl auch mit grösseren Mengen Weingeist von 70 % keine klare Lösung geben. Auch wurden Gemische von reinem Santelöl mit je 5 % Cedernöl, westindischem Santelöl, Makassarsantelöl, Terpentinöl, Copaivabalsam und Ricinusöl auf diese Löslichkeit geprüft und gefunden, dass jene Zusätze die Klarlöslichkeit unter erwähnten Umständen aufheben. Als jedoch der Inhalt einiger Santelölkapseln, welche ein halbes Jahr lang aufgehoben waren, in dieser Weise geprüft wurde, zeigte sich, dass dieses Oel die Prüfung nicht aushielt. Zum Versuche wurde dann von einem Oele, welches sich bei der Prüfung völlig klarlöslich erwies, ein Theil in einer bis nahe zum Rande gefüllten, lose verschlossenen Flasche an einen Ort gebracht, wo dasselbe tagsüber den Sonnenstrahlen ausgesetzt war, ein anderer Theil im offenen Becherglase und in 3 mm hoher Schicht vor Licht geschützt bei Seite gestellt. Nach 45 tägigem Stehen wurde die Prüfung des Oeles auf seine Löslichkeit wiederholt und gefunden, dass beide Proben sich verändert hatten. Nach 5 tägigem Stehen ergaben die Oele bereits eine opalisirende, nach 14 Tagen eine trübe Lösung, deren Trübung bei der Probe, welche der Luft allein ausgesetzt worden war, die stärkere war. Die Löslichkeit in 70 %ig. Weingeist kann deshalb nur als das Kennzeichen eines frisch destillirten oder vorzüglich aufbewahrten Santelholzöles angesprochen werden; sie jedoch als Forderung aufzustellen, hält Pohl für bedenklich, so lange nicht nachgewiesen ist, dass jene Veränderung, welche das Santelöl durch Luft, weniger durch Licht erleidet — jedenfalls eine beginnende Verharzung — die arzneiliche Wirksamkeit beeinträchtigt, um so mehr als jene Veränderung nur in geringem Maasse, ohne dass das Oel durch seine gelbe Farbe schon darauf hinwiese, eingetreten zu sein braucht, um der erwähnten Cripps'schen Forderung nicht mehr zu genügen. Jedenfalls könne die mangelnde Löslichkeit in 70 %ig. Weingeist nicht von vornherein als Hinweis auf eine Verfälschung betrachtet werden.

Von Conroy [1]) ist der Versuch gemacht worden, die grosse *Verschiedenheit des spec. Gewichtes* des in Indien und in Europa (England, Deutschland) dargestellten *Santelöles* zu erklären. Der Grund für das grössere Gewicht des indischen Oeles liegt darnach in der längeren Dauer der Destillation, die 10 Tage und Nächte ununterbrochen fortgesetzt wird, während man in England höchstens ein Viertel der Zeit darauf verwendet. Conroy hat sich durch Specialversuche überzeugt, dass die leichteren Portionen des Santelöles immer zuerst übergehen und erst später die specifisch schwereren nachfolgen. Die erste Portion gab ein Oel von 0,9683, eine spätere ein solches von 0,9763 und eine noch spätere

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, 187; durch Pharm. Ztg. 1893, 686.

Oel von 0,9784; das Gemenge aller hatte 0,9752 spec. Gewicht. Setzt man das letztere nach dem in Indien üblichen Verfahren 10 mal 24 Stunden im Gemenge mit Wasser einer höheren Temperatur aus, so steigt das spec. Gew. auf 0,989. Die Annahme, dass man in England nur ausgesuchtes Santelholz, in Indien aber auch schlechte Stücke verwerthe, hält Conroy für unrichtig. Die Viskosität manchen indischen Santelöles scheint die Folge des Alters und stattgehabter Oxydation zu sein.

Sassafrasholz-Oel. Zwei von Schimmel u. Co.[1]) dargestellte Destillate von Sassafrasöl zeigten folgende Eigenschaften: 1. Oel aus Wurzelrinde: Ausbeute 7,4 %, spec. Gew. bei 15° 1,075, opt. Dreh. + 3° 16′ bei 100 mm Säulenlänge. — 2. Oel aus dem Wurzelholz: Ausbeute 0,9 %, spec. Gew. bei 15° 1,075.

Chemisch reines Safrol ist absolut wasserhell und nach Schimmel u. Co.[2]) charakterisirt durch ein spec. Gewicht von 1,108 und die Eigenschaft, schon bei mässiger Kälte zu krystallisiren. Letztere ist nur einem reinen Product eigen. Das Safrol ist vollständig unschädlich.

Spik-Oel. Schimmel u. Co.[3]) sehen sich veranlasst, die früher gestellten Anforderungen an reine Waare[4]) zu verschärfen. Damals war als untere zulässige Grenze des spec. Gew. 0,900 festgesetzt. Später fanden Sch. u. C., dass sämmtliche Oele, die die Löslichkeitsprobe hielten, bis auf eine einzige Ausnahme, ein spec. Gew. von 0,905 und darüber zeigten. Aber selbst bei denen, die den Ansprüchen in Bezug auf specifisches Gewicht und Löslichkeit genügten, befanden sich einzelne, die eine schwache Linksdrehung aufwiesen. Solche sind vorläufig noch nicht ohne weiteres als verfälscht zu erklären, müssen jedoch immerhin als verdächtig bezeichnet werden.

Durch eine wissenschaftliche Untersuchung von Bouchardat und Voiry war bereits früher Rechts-Pinen und Cineol im Spik-Oel nachgewiesen worden. Die Kenntniss dieses Oeles ist neuerdings durch Bouchardat[5]) bereichert worden, indem dieser ausserdem noch die Gegenwart von Links-Linalool, Rechts-Kampher und Rechts-Borneol bewies und das Vorhandensein von Terpineol und Geraniol als höchst wahrscheinlich hinstellte. Unter Lavendelöl (s. S. 459) ist erwähnt, dass ca. 30 % alkoholischer Bestandtheile im Spik-Oel vorhanden sind.

Sternanis-Oel. Schimmel u. Co.[6]) ist es gelungen, die Natur der im Sternanis-Oel enthaltenen leichtsiedenden Bestandtheile, der Terpene, aufzuklären. Die Fraction, in welcher dieselben zu suchen sind, siedet von 157—175° und enthält: Rechts-Pinen. Siedep. 157—163°, opt. Dreh. + 21° 30′ bei 100 mm Rohrlänge,

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct. S. 38. 2) ebenda, April S. 70. 3) ebenda Oct. S. 39. 4) a. Das specifische Gewicht liegt über 0,900. b. Ein Theil Spik-Oel löst sich in 3 Theilen Alkohol von 70 Volum-Procenten bei einer Temperatur von 20° klar auf. c. Spik-Oel dreht die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts. 5) Comptes rendus CXVII, 53. 6) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 57.

charakterisirt durch die Pinennitrolbenzylamin-Base vom Schmelzp. 122—123°. Hauptsächlich aber besteht es aus Links-Phellandren. Siedep. 170—175°, opt. Dreh. — 5° 40' bei 100 mm Rohrlänge. Schmelzp. des Nitrits 102°.

Ein in Japan von P. Schramm destillirtes und an Schimmel u. Co.[1]) eingesandtes *„Sternanisöl"* zeigte nicht die geringste Aehnlichkeit mit diesem. Das Oel rührt vielmehr von den Früchten des falschen Sternanis, des giftigen Illicium religiosum her, besitzt ein spec. Gew. von 0,984 und dreht den polarisirten Lichtstrahl bei 100 mm Röhrenlänge 4° 5' nach links. Es wurde bereits früher von Sch. u. Co. destillirt, ist aber wegen seines widerwärtigen Geruchs praktisch nicht zu verwerthen.

Terpentinöl. Das *finnländische Terpentinöl* enthält nach O. Aschan[2]) neben Pinen reichlich Silvestren und Dipenten. Es hat somit dieselbe Zusammensetzung wie das russische und schwedische Terpentinöl.

Thuja-Oel. O. Wallach[3]) hat seine *Untersuchungen über das Thujon und seine Derivate* fortgesetzt (s. auch Jahresber. 1892, 472). Durch Einwirkung von Brom auf Thujon erhielt derselbe ein schön krystallisirendes Tribromid, welches bei 121 bis 122° unter Aufschäumen und Schwärzung schmilzt. Diese Verbindung ist sehr werthvoll für die Identificirung und Charakterisirung des Thujons. Bei Behandlung des Thujons mit Brom in alkalischer Lösung wurde eine der Kamphersäure isomere Säure $C_{10}H_{16}O_4$ gewonnen, welche bei 146—147° schmilzt. Das bei der trockenen Destillation der Thujaketonsäuren entstehende Thujaketon $C_9H_{16}O$ lässt sich durch Wasserabspaltung in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} überführen, welcher als Dihydropseudocymol erkannt wurde. Durch Reduction des Thujaketons mit Natrium gewann Wallach den ungesättigten Alkohol $C_9H_{18}O$, eine angenehm nach Linalool riechende, bei 185—187° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Chlorzink oder verdünnter Schwefelsäure wird dieser Alkohol in eine isomere gesättigte Verbindung vom Siedepunct 149—151° umgewandelt. Wallach fasst das Thujaketon als Methylheptylenketon, den Alkohol $C_9H_{18}O$ als Methylheptylencarbinol auf. Die aus letzterem entstehende gesättigte Verbindung ist wahrscheinlich ein Anhydrid analog dem Cineol. In den höher siedenden Antheilen des Thuja-Oeles fand Wallach eine Substanz, welche mit Hydroxylamin ein bei 93 bis 94° schmelzendes Oxim liefert und mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung eine krystallinische Verbindung giebt; wahrscheinlich ist dieselbe inactives Carvol.

Toddalia-Oel von Toddalia aculeata erhielten Schimmel u. Co.[4]) von Hooper aus Madras zugesandt. Das Oel ist dünnflüssig, von angenehmem Geruch, welcher zugleich an Verbena

---

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct. S. 46. 2) Chem. Ztg. 1894, 454. 3) Lieb. Annal. d. Chem. 275, 164. 4) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Apr. S. 65.

und an Basilicum erinnert. Bei der Untersuchung stellte sich heraus, dass beträchtliche Mengen von Citronellaldehyd (Citronellon) darin enthalten sind, daneben findet sich ein alkoholischer Bestandtheil, welcher über 200° siedet; eine nähere Untersuchung desselben konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden. Das Oel erscheint für Parfümeriezwecke brauchbar.

Das *Veilchenaroma* der Iriswurzel haben F. Tiemann und P. Krüger[1]) isolirt. Zur Gewinnung des Irisaromas extrahirt man die Wurzel mit Aether, die aus dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Theile dieses Auszuges gewonnenen neutralen Oele werden in Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem geringen Ueberschusse alkoholischer Kalilauge versetzt, wobei die organischen Säureester verseift werden. Die alkalische Lösung wird sofort mit Aether erschöpft und der Aetherrückstand der Destillation im Dampfstrome unterworfen. Das Irisaroma befindet sich unter den dabei zuerst übergehenden Verbindungen. Indem man diese Operation unter Verwerfen der schwerer flüchtigen Antheile mehrere Male wiederholt, gewinnt man ein Oel, welches zum weitaus grössten Theile aus einem Keton besteht, die charakteristischen Reactionen der Ketone zeigt, aber noch kleine Mengen von fremden, sein Aroma beeinträchtigenden Körpern enthält. Dieselben sind aldehydischer Natur und werden mit Hülfe von Oxydationsmitteln in Säuren umgewandelt und als solche weggeschafft. Aus dem rohen Irisketon wird das reine mit Hülfe von Phenylhydrazin gewonnen. Dasselbe, Iron genannt, besitzt die Formel $C_{13}H_{20}O$ und bei 20° ein Volumgewicht von 0,939. Es dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts. Es ist ein Methylketon, besitzt einen scharfen Geruch, der im concentrirten Zustande von dem der Veilchen anscheinend verschieden ist, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung aber deutlich hervortritt. Mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor 10—12 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, spaltet das Iron 1 Mol. Wasser ab und geht in einen Kohlenwasserstoff Iren, $C_{13}H_{18}$ über, ein farbloses, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches Oel von 0,940 Vol. Gewicht bei 20°. Mit dem Geruche des Irons ist der eines anderen Körpers, des Jonons, identisch, welchen letzteren Verfasser auf synthetischem Wege aus Citral erhalten haben. Durch Condensation des Citrals mit Aceton gewinnt man u. a. ein wasserhelles Oel von 0,904 Vol. Gewicht, welches Verfasser Pseudoionon nennen. Dasselbe erleidet eine eigenartige Veränderung, wenn man es mit verdünnten Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure behandelt; es geht dabei in ein isomeres Jonon genanntes Keton von niedrigerem Siedepunct, höherem Volumgewicht und etwas schwächerem Lichtbrechungsvermögen über. Das Jonon ist optisch inactiv, besitzt auch eine Constitution, welche von der des Irons vollkommen verschieden ist. Das trotz dieser Verschieden-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1893, No. 17.

heit beide Körper einen fast gleichen oder vollkommen gleichen Geruch besitzen, ist jedenfalls ein sehr merkwürdiges Vorkommniss. Der Geruch des Jonons stimmt fast genau mit dem des Irons überein, ist nur etwas milder und erinnert mehr an den der blühenden Veilchen. Die Entdecker nehmen an, dass in den Veilchenblüthen ebenfalls Jonon oder Iron oder eines dieser beiden Stoffe vorkommt. Die Untersuchungen sind aus dem Grunde schwierig, weil sowohl in den Veilchen als auch in der Iriswurzel sich nur ganz geringfügige Mengen des Riechstoffes vorfinden.

Vetiver-Oel. Bei der häufigen Verfälschung der Réuniondestillate mit fettem Oele ist die Löslichkeitsprobe niemals zu unterlassen. Reines Vetiver-Oel muss nach Schimmel u. Co.[1]) mit $^1/_2$ Volumtheil 80 %igen Alkohols eine vollkommen klare Lösung geben.

Wasserschierlings-Oel. J. Trapp[2]) erinnert an eine vor vielen Jahren von ihm vorgenommene Untersuchung des ätherischen Oeles der Cicuta virosa. Beim Schütteln derselben mit einer frisch bereiteten sehr concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit wurden Krystalle erhalten, die als cuminaldehydschwefligsaures Natrium $C_{10}H_{12}ONaHSO_3 + H_2O$ charakterisirt werden konnten. Das von diesen Krystallen getrennte Oel besass den Geruch des Cymols. Es destillirte bei 176° bis auf eine sehr geringe Menge eines braunen Rückstandes über. Zur Identificirung dieses Cymols mit dem des Römisch-Kümmelöles wurde dasselbe durch rauchende Schwefelsäure in Cymolsulfosäure verwandelt und letztere in Gestalt ihres Blei- und Baryumsalzes analysirt. Das ätherische Oel der Samen von Cicuta virosa enthält somit dieselben Bestandtheile von Cuminol und Cymol, wie das ätherische Oel von Cuminum Cyminum.

Wintergrünöl. Durch die Aufnahme des reinen *Methylsalicylates* in die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika dürfte auch der Rest von Vorurtheilen, welche gegen die Substituirung desselben für das Oel von Betula lenta — wirkliches Wintergrün-Oel existirt überhaupt nicht mehr im Handel — bestehen, beseitigt werden. Eigene Destillationen der Zweigfabrik von Schimmel u. Co.[3]) in Garfield ergaben: 1. aus trockenen Blättern von Gaultheria procumbens 0,75 % Oel vom specifischen Gewicht 1,177 bei 15° und einer optischen Drehung von — 0° 22′ bei 100 mm Säulenlänge und 2. aus der Rinde von Betula lenta 0,6 % Oel vom specifischen Gewicht 1,180 und optisch inactivem Verhalten. — Das optische Verhalten ist somit ein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen dem Gaultheria-Oele und den beiden Handelsproducten, denn auch das synthetische Product ist optisch inactiv. Sämmtliche 3 Sorten Wintergrün-Oel sind in reinem Zustande nahezu farblos.

---

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 58 u. Oct. S. 41. 2) Arch. d. Pharm. 1893, 212. 3) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, Oct. S. 42.

Wintersrinden-Oel. Aus der Wintersrinde erhielten Schimmel u. Co.[1]) 0,310 g oder 0,64 % eines Oeles, dessen specifisches Gewicht mit 0,945 ermittelt wurde. Das ätherische Oel der Wintersrinde ist von Arata und Canzoneri untersucht worden (Estudio de la Corteza de Winter verdadera, Buenos-Ayres 1888). Als Hauptbestandtheil wird ein Kohlenwasserstoff, Siedepunct 260 bis 265°, bezeichnet, welcher die Zusammensetzung $C_{25}H_{46}$($C_{15}H_{28}$?) besitzen soll.

Zimtöl. Die Commission des Deutschen Apotheker-Vereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches bringt für den Artikel Oleum Cinnamomi folgende Fassung in Vorschlag:

Das ätherische Oel des Zimtes. „Eine gelbe oder bräunliche Flüssigkeit von 1,055 bis 1,065 spec. Gewichte, welche mit Weingeist in allen Verhältnissen klar mischbar ist. 4 Tropfen Zimtöl geben beim Schütteln mit 4 Tropfen roher Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,138 eine weisse Krystallmasse".

Mit Zimtöl geschütteltes Wasser schmeckt süss, dann brennend gewürzhaft; durch Bleiessig entsteht in dem Wasser eine Trübung ohne Gelbfärbung.

Verdünnt man 4 Tropfen Zimtöl mit 10 cc Weingeist, so darf durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung nur eine braune, nicht aber auch eine grüne oder blaue Farbe hervorgerufen werden.

„1 Theil Zimtöl muss sich in 1 Theil einer wässerigen Natriumsalicylatlösung (1 = 2) klar auflösen".

„Versetzt man die Auflösung des Zimtöls in 3 bis 4 Theilen Spiritus dilutus mit ihrem halben Volum einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Bleiacetat in Spiritus dilutus, so darf keine Fällung eintreten.

„Durch Verdunsten in mässiger Wärme von allen flüchtigen Antheilen befreit, muss das Oel einen festen, harten, nicht mehr als 8 % betragenden Rückstand geben".

Begründung: Die von Hirschsohn empfohlene Probe auf Harze mittels Bleiacetat ist einfach auszuführen und sehr gut. Ebenso die Verdampfungsprobe, welche neben Harz zugleich fettes Oel anzeigt. Für Aufnahme der von Schimmel empfohlenen Aldehydbestimmung mittels $NaHSO_3$, die eigentlich alle anderen Prüfungsmethoden überflüssig macht, hat sich noch keine Majorität gefunden. Ihre Einführung soll weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Die vom Arzneibuche bei der Identitätsprobe auf Zimtaldehyd vorgeschriebene „rauchende Salpetersäure" ist durch rohe Salpetersäure von spec. Gew. 1.38 ersetzt worden. Diese bewirkt bei reinem Oel vollständige Erstarrung, ohne dass eine Abkühlung erforderlich wäre.

V. Chinolinbasen.

Bromopyrin (*Monobromantipyrin*) $C_{11}H_{11}BrN_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in weissen filzigen Nädelchen, aus heissem verdünnten Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln, ist fast unlöslich in

1) Ber. von Schimmel u. Co. 1893, April S. 64. 2) Apoth. Ztg. 1893, 361.

kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Chloroform etc. Schmelzpunct 114° C.[1])

Hypnal. W. Filehne[2]) theilt mit, dass er im Handel ein Hypnal gefunden habe, welches den Schmelzpunct 194° zeigte und anscheinend ein Dehydromonochloralantipyrin war. Es war in siedendem Wasser fast unlöslich, zeigte keine Antipyrinreaction (weder mit Eisenchlorid noch mit Natriumnitrit) und erwies sich physiologisch als durchaus unwirksam. Als Formel desselben giebt Filehne an: $CCl_3{-}CH{<}^{OH}_{C_{11}H_{11}N_2O}$. Das Hypnal, welches die Höchster Farbwerke in den Handel bringen, schmilzt hingegen bei 67,5°, ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid und Natriumnitrit die für Antipyrin charakteristischen Reactionen. Es ist um 1 Mol. H_2O reicher als der oben genannte Körper, also Monochloralantipyrin von der Zusammensetzung: $C_{11}H_{12}N_2O\,.\,CCl_3\,.\,CH(OH)_2$. Es ist prompt wirksam. Die Dosis für Erwachsene beträgt 1,0—3,0. Die schlafmachende Wirkung tritt nach 10—30 Minuten ein.

Migränin ist ein Gemenge von Citronensäure, Coffeïn und Antipyrin, das dem Namen entsprechend gegen Migräne, aber auch gegen Kopfschmerz bei Influenza, Alkohol-, Nikotin- und Morphinvergiftung empfohlen wird. Nach Overlach[3]) zeigt dieses Gemenge, dessen procentische Zusammensetzung geheim gehalten wird, eine ganz specifische und praktisch werthvolle Wirkung, womit der Autor die Namengebung rechtfertigt. Das Migränin wird von den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in den Handel gebracht. Die Dosis beträgt 1,1 g.

Resorcylalgin, das man durch Einwirkung von resorcylsaurem Kalium auf Antipyrin erhält, ist als ein neues antiseptisches Mittel eingeführt. Das resorcylsaure Kalium bildet sich beim Erwärmen von 1 Theil Resorcin mit 5 Theilen Kaliumbicarbonat und 10 Theilen Wasser am Rückflusskühler. Das Resorcylalgin ist eine in Wasser wenig lösliche, in Alkohol leicht lösliche Verbindung, die stark sauren Charakter besitzt und mit alkalischen Basen lösliche Salze, Resorcylalginate, bildet. Als am leichtesten löslich wird das Ammoniumsalz angeführt.[4])

Tolypyrin. Das von H. Thoms[5]) in der chemischen Fabrik von J. D. Riedel in Berlin dargestellte Tolypyrin (s. auch Jahresber. 1892, 487) unterscheidet sich vom Antipyrin dadurch, dass an Stelle eines in der Phenylgruppe C_6H_5 vertretbaren Wasserstoffs H die einwerthige Methylgruppe CH_3 eingeführt ist. Als Ausgangspunct zu seiner Darstellung dient das p-Toluidin bezw. das daraus gewonnene p-Tolylhydrazin; die weitere Bearbeitung dieses Körpers geschieht in analoger Weise wie die des Antipyrins aus dem Phenylhydrazin. Das Tolypyrin bildet farblose

---

1) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 105. 3) Deutsch. med. Wochenschr. 1893 No. 47. 4) Prager Rundsch. 1893 No. 9. 5) Pharm. Centralh. 1893, 145.

Krystalle vom Schmelzpuncte 136—137°, schmeckt sehr bitter, löst sich in 10 Theilen Wasser, wird von Alkohol leicht aufgenommen und ist in Aether fast unlöslich. Das Tolypyrin zeigt gleich dem Antipyrin in wässeriger Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid intensive Rothfärbung, auf Zusatz von salpetriger Säure Grünfärbung. Erhitzt man eine kleine Messerspitze Tolypyrin mit 2 cc 25 %iger Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit weinroth, welche Farbe sich auf Zusatz von Ammoniak in hellgelb umwandelt.

Zur *Unterscheidung von Tolypyrin und Antipyrin* giebt Rob. Stock[1]) folgende Anleitung: Gegen Eisenchlorid sowie salpetrige Säure zeigt Tolypyrin, dasselbe Verhalten wie Antipyrin; dagegen kann ausser dem Schmelzpunct (Tolypyrin 135—137°, Antipyrin 113°) das Verhalten beider Körper gegenüber Alkalilauge zur Unterscheidung dienen. Während das Antipyrin durch Natronlauge nur aus stärkeren wässerigen Lösungen gefällt wird, tritt schon bei schwächeren Lösungen des Tolypyrins auf Zusatz von Natronlauge Fällung der Base ein. Eine 2 % Antipyrin enthaltende Lösung bleibt auch nach Zusatz grösserer Mengen 15 %iger Natronlauge (Liq. Natr. caust. Ph. G. III) vollkommen klar. Lässt man dagegen beispielsweise zu 5 cc einer 2 %igen Tolypyrinlösung Liq. Natr. caust. zufliessen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, bei weiterem Zusatz entsteht ein Niederschlag, welcher wieder verschwindet, und nachdem 11 cc NaOH zugesetzt sind, ist die Trübung eine bleibende, wenn auch schwache. Ein weiterer Zusatz von Lauge bedingt zwar das Auftreten einer stärkeren Trübung, indessen findet niemals eine völlige Ausfällung des Tolypyrins statt, während andererseits ein grosser Ueberschuss von Natronlauge den Niederschlag nicht wieder aufhebt. Lässt man die trübe Mischung einige Zeit ruhig stehen, so zeigt sie eine interessante Veränderung: das Tolypyrin erscheint in feinen zarten Nadeln, welche in klarer Flüssigkeit schwimmen. — Eine 2 %ige Lösung eines Gemisches gleicher Theile Tolypyrin und Antipyrin verhält sich gegen Alkalilauge nicht anders als eine 1 %ige Tolypyrinlösung, welche sie ja auch repräsentirt, d. h. Natronlauge in jeder beliebigen Menge zugesetzt, ruft jetzt keine Trübung mehr hervor. Löst man dagegen genannte Mischung im Verhältniss von 4 : 100 in Wasser auf, so dass eine 2 %ige Tolypyrinlösung vorliegt, so macht sich hier die Gegenwart des Antipyrins dadurch bemerkbar, dass die Trübung durch Alkali früher eintritt, als bei einer reinen Tolypyrinlösung. Verwenden wir zum Versuch wiederum 5 cc der Flüssigkeit, so beobachten wir bereits auf Zusatz von 7 cc Natronlauge die erste Trübung und erhalten auf weiteren Zusatz immer mehr zunehmende Trübungen, welche erheblich stärker sind, als in dem früheren Falle. Eine Ausscheidung in Nadeln nach längerem Stehenlassen konnte hier übrigens nicht beobachtet werden. (Lösungen von

1) Pharm. Ztg. 1893, 192.

Antipyrin erleiden übrigens eine Fällung durch Liq. Natr. caust. erst dann, wenn sie davon mindestens 5 % enthalten.) — Mischungen von Tolypyrin und Antipyrin zeigen einen niedrigeren Schmelzpunct als jede der Substanzen für sich allein, sodass ähnlich wie bei einer Mischung von Antifebrin und Antipyrin, eine Verunreinigung beziehentlich Verfälschung der einen mit der anderen Substanz nachgewiesen werden könnte. Merkwürdigerweise zeigen die Mischungen mit 10, 25 und 50 % Tolypyrin einen übereinstimmenden Schmelzpunct, welcher ungefähr bei 94° liegt. Eine Mischung von 75 % Tolypyrin schmilzt zwar zum grösseren Theil auch bei 94°, ist jedoch erst bei 120° vollkommen geschmolzen. Enthält die Mischung 90 % Tolypyrin, so schmilzt sie allmählich zwischen 100 und 130°. — Darnach bietet das verschiedene Verhalten der Tolypyrin- und Antipyrinlösungen gegenüber Alkalilauge neben der Bestimmung des Schmelzpunctes nicht nur ein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Körpern, sondern gestattet auch, Mischungen derselben zu erkennen.

Tolylantipyrin-Abkömmlinge hat G. Ebert[1]) folgende dargestellt: Tolylantipyrinchlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Tolylantipyrin in Benzol; das Salz schmilzt bei 105°, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und wird aus letzterer Lösung durch Aether wieder gefällt. Isonitrosotolylantipyrin entsteht als grüner Niederschlag, wenn man eine wässrige Lösung von Tolylantipyrinchlorhydrat mit Natriumnitritlösung versetzt. Monobromtolylantipyrin entsteht, wenn man zu einer Lösung von 1 Mol. Tolylantipyrin in Chloroform eine Auflösung von 2 Mol. Brom in Chloroform giebt und gut umrührt. Die Lösung entfärbt sich bald und auf Zusatz von Aether fällt das Dibromid als weisses Pulver aus, welches man in Wasser unter Erwärmen löst; beim Erkalten krystallisirt das bei 132,5° schmelzende Monobromtolylantipyrin aus, welches schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform ist. Monojodtolylantipyrin bildet sich, wenn man in eine Lösung von 1 Mol. Tolylantipyrin in Chloroform oder Benzol 2 Mol. Jod einträgt. Die entstehende braune Lösung des Dijodids wird mit Soda zersetzt, das Lösungsmittel abdestillirt und das abgeschiedene Monojodtolylantipyrin von der Natriumjodidlösung durch Filtriren getrennt. Diese Verbindung bildet in Wasser sehr schwer lösliche, in Chloroform und heissem Alkohol leicht lösliche Krystalle, welche bei 148° schmelzen. Eisenchloridtolylantipyrin entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Tolylantipyrin mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid versetzt, den rothen Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol und Aether wäscht und trocknet, wobei er eine gelbrothe Farbe annimmt. Chloralhydrattolylantipyrin (Tolylhypnal) bildet sich, wenn man heisse wässerige Lösungen

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 251.

von Tolylantipyrin und Chloralhydrat im molekularen Verhältniss zusammenbringt. Der entstehende ölige Niederschlag erstarrt bald krystallinisch. Die Verbindung schmilzt bei 96—97°. — Sämmtliche Tolylantipyrin-Abkömmlinge sind schwerer löslich als die entsprechenden Antipyrin-Abkömmlinge, wie das Tolylantipyrin selbst sich auch nur im Verhältniss von 12 Th. zu 100 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst.

Tolylantipyrin Knorr ist identisch mit dem „Tolypyrin" von J. D. Riedel in Berlin. Das Verfahren zur Darstellung des Tolypyrins fällt unter das Antipyrinpatent, der Name Tolypyrin ist aber gesetzlich geschützt.[1])

Tolysal ist Tolypyrinum salicylicum und wird gleichfalls in der Chemischen Fabrik von J. D. Riedel dargestellt. Arthur Hennig[2]) hat die therapeutische Wirksamkeit des Tolysals geprüft und es als ein werthvolles Antirheumaticum, Antineuralgicum und Antipyreticum erkannt.

Darstellung von p-Aethoxyantipyrin. D. R.-P. 68240 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure (dargestellt durch Condensation von p-Aethoxyphenylhydrazin mit Acetondicarbonsäure) wird in der üblichen Weise methylirt und das Reactionsproduct einige Zeit auf 165—170° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Das so gewonnene p-Aethoxyantipyrin schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 89—90°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Darstellung von Amidoantipyrin und Acetamidoantipyrin. D. R.-P. 71261 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Das durch Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Nitrosoantipyrin entstehende Amidoantipyrin wird dem Reactionsgemisch durch Bildung seiner Benzylidenverbindung entzogen. Das Benzylidenamidoantipyrin: $(C_{11}H_{11}N_2O)N{=}CHC_6H_5$ krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunct 173° und ist in Wasser unlöslich. Durch Spaltung mit verdünnten Säuren erhält man aus ihr das freie Amidoantipyrin, das in schönen gelben Spiessen vom Schmelzpunct 109° krystallisirt und sich mit nur 1 Mol. Säure zu Salzen verbindet. Das in üblicher Weise gewonnene Acetamidoantipyrin schmilzt bei 198° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es findet wegen seiner antifebrilen Eigenschaft in der Medicin Anwendung.

Dieselbe Firma erfand laut Patent 66705 ein Verfahren zur *Darstellung eines chlorhaltigen Antipyrin-Abkömmlings*, welcher zu medicinischen Zwecken Verwendung finden soll. Eine auf 0 Grad abgekühlte Lösung von Antipyrin in salzsäurehaltigem Wasser wird mit einer Chlorkalklösung versetzt; es entsteht ein weisser Niederschlag, der aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, einen bei 228° schmelzbaren

1) Pharm. Centralh. 1893, 237. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1893 No. 8.

Körper von der Formel $C_{11}H_{12}N_2O_3Cl_2$ liefert. Der Körper geht durch die verschiedensten Reactionen in Dichlormethylphenylpyrazolon über.

Darstellung von p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon. D. R.-P. 67 213 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Molekulare Mengen von Paraaethoxyphenylhydrazin und Krotonsäure werden im Oelbade auf 110—130° ungefähr 1 Stunde lang erhitzt, bis die Wasserentwicklung aufgehört hat. Aus der Schmelze erhält man mittels Aether das bei 87 bis 88° schmelzende p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon $C_{12}H_{16}N_2O_2$. Es ist leicht löslich in Wasser, Ligroïn und Aether und giebt z. B. mit Eisenchlorid die Pyrazolblaureaction.

Darstellung von Kamphopyrazolon. D. R.-P. 65 259 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. 22,4 kg kamphocarbonsaures Aethyl ($C_{13}H_{20}O_3$) werden mit 10,8 kg Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 100° erhitzt; Aethylalkohol destillirt ab und es hinterbleibt ein krystallinisches Product, das Kamphopyrazolon ($C_{17}H_{20}ON_2$), welches nach dem Auswaschen mit Aether und Ligroïn und Umkrystallisiren aus Spiritus bei 132 bis 133° schmilzt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter löslich nach Zusatz von Salzsäure, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und soll analog dem Methylphenylpyrazolon für medicinische Zwecke Verwendung finden.

Darstellung von Dihydrodimethylphenylpyrazolon. D. R.-P. 66 612 für Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Dieser Körper wird erhalten durch Behandlung von Dihydromethylphenylpyrazolon mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Autoklaven bei höherer Temperatur während längerer Zeit. Der Körper schmilzt bei 107—108° und ist nach der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zusammengesetzt; er soll ähnlich dem Antipyrin zu medicinischen Zwecken Verwendung finden.

Darstellung von p-Methoxy-phenyldimethylpyrazolon. D. R.-P. 69 930 für J. D. Riedel in Berlin. p-Methoxyphenylhydrazin wird in molekularer Menge mit Acetessigsäureäthylester erhitzt. Das Reactionsproduct des p-Methoxyphenylmethylpyrazolon bildet, aus Wasser krystallisirt, feine farblose Nädelchen vom Schmelzpunct 138° C., die in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Aether schwer löslich sind. Aus diesem entsteht durch Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100—120° im Autoklaven das p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon. Dasselbe schmilzt bei 82° C., löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether und Benzin. Seine concentrirte Lösung liefert mit salpetriger Säure grüne Kryställchen von Nitrosomethoxyphenyldimethylpyrazolon, welches in Aether unlöslich ist. Das analog erhaltene p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon schmilzt bei 147° C., das p-Aethoxyphenyldimethylpyrazolon bei 91° C. Beide Verbindungen zeigen hervorragende antipyretische und antineuralgische Wirkungen.

Darstellung von Oxaethylmethylphenylpyrazolon. D. R.-P. 66610 für Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Dieser Körper wird durch Wechselwirkung zwischen Aethylenchlorhydrin und dem Natriumsalz des Methylphenylpyrazolons erhalten. Er krystallisirt aus Wasser in Nadeln von der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2 + H_2O$ und dem Schmelzpunct 62 bis 63°. Er ist unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in Säuren und soll zu medicinischen Zwecken Verwendung finden. Das Salicylat schmilzt bei 55—56° und das Chlorplatinat bei 182—183°.

Darstellung von Phenylmeth lpyrazolon. D. R.-P. 69883 für Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Der von Wislicenus entdeckte Oxalessigäther verhält sich als β-Ketonsäureäther gegen Phenylhydrazin ebenso wie der Aethylessigäther; durch Erwärmen entsteht unter Wasser- und Alkoholabspaltung der Phenylpyrazoloncarbonsäureäther. Dieser liefert durch Methylirung den bei 86° schmelzenden Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäther und durch Verseifen mit Natronlauge erhält man daraus die Säure und schliesslich durch Erhitzen auf 200° oder durch Destillation im Vacuum mit oder ohne Barytgehalt das niedere Homologe des Antipyrins, das Phenylmethylpyrazolon. Dieses schmilzt bei 177°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie Antipyrin; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt, durch Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht ein krystallinischer weisser Niederschlag.

Darstellung von Pyrazolonderivaten. D. R.-P. 71253 für Johannes Pfleger u. Wilhelm Krauth in Frankfurt a. M. Die Pyrazolonderivate werden durch Condensation von β-Chlormilchsäure, deren Estern und Salzen mit primären oder symmetrischen, secundären, aromatischen Hydrazinen erhalten. Das aus β-Chlormilchsäure und Phenylhydrazin erhältliche Pyrazolon löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, aber sehr schwer in Aether und schmilzt gegen 155°. Eisenchlorid erzeugt eine rothviolette Reaction. Die Pyrazolone sollen zur Darstellung pharmaceutischer und technischer Präparate dienen.

Ad. Claus [1]) theilt seine Untersuchungen über die *m-Halogenderivate der Sulfonsäuren des o-Oxychinolins* mit, von denen die *m-Jod-o-oxychinolin-anasulfonsäure*, das sog. *Loretin*, vom Verfasser als ein neues Antisepticum zum Ersatz des Jodoforms empfohlen wird. Zur Darstellung dieser Sulfonsäure werden aequivalente Mengen Oxychinolinsulfonsäure, Kaliumcarbonat und Jodkalium durch Kochen mit Wasser und der ein Atom actives Chlor repräsentirenden Menge Chlorkalk innig gemischt und nach dem Erkalten mit der nöthigen Menge Salzsäure umgesetzt. Das hierbei resultirende Calciumsalz der Jodoxychinolinsulfonsäure stellt ein orangerothes, in Wasser fast unlösliches krystallinisches Pulver dar. Das erwähnte Calciumsalz wird aus der breiförmigen Reactionsmasse durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser ge-

1) Archiv d. Pharm. 231, p. 704.

wonnen und liefert beim Zerlegen mit Salzsäure die rohe Säure als feinkrystallinisches gelblich gefärbtes Pulver. Durch Ueberführung ins Alkalisalz und Fällen dieser Salzlösungen mit verdünnter Säure lässt sich die Jodoxychinolinsulfonsäure reinigen. Man kann sie hierbei entweder in Form von säulenförmigen, intensivgelben, glasglänzenden Krystallen oder als feine, glitzernde Schüppchen und Blättchen erhalten. Was nun diese Säure betrifft, so besitzt sie in reinem Zustande eine für eine organische Jodverbindung sehr grosse Beständigkeit. Lässt man auf die Säure rothe rauchende Salpetersäure (sp. Gew. 1,52) einwirken, so erfolgt sofort Jodabscheidung, während die Sulfonsäuregruppe durch den Nitrorest ersetzt wird und m-ana-Dinitro-o-oxychinolin (Schmp. 276°) entsteht. In Wasser ist die Jodoxychinolinsulfonsäure nur wenig löslich, während heisses Schwefelsäurehydrat ohne jedwede Zersetzung grosse Mengen der Säure löst. Durch Eingiessen dieser Lösung in Wasser schiesst die Säure in Säulen resp. Nadeln an. Die neutralen Salze der Säure lassen sich mit Hülfe von Carbonaten darstellen, während die sog. basischen Salze, bei denen auch im Phenolhydroxyl das Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist, durch Einwirkung der freien Metallhydroxyde auf die Säure entstehen. Von den Salzen wurden dargestellt die Alkalisalze, das Ammonium- und das Calciumsalz, analysirt wurde das neutrale Natriumsalz $C_9H_4.J.(OH)SO_3NaN$, das basische Natriumsalz $C_9H_4J.(ONa)SO_3NaN$ sowie das neutrale und das basische Kaliumsalz. Sowohl die freie Säure $C_9H_4.J(OH)SO_3H.N$ als auch ihre neutralen Salze erzeugen mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Am Schluss der Arbeit lässt Claus die Mittheilungen von Schinzinger über die therapeutische Verwendung folgen. Nach diesen ist das Loretin in allen Fällen ohne Ausnahme mit dem zweifellos günstigsten Erfolge angewendet worden, ruft keine unangenehmen Nebenerscheinungen hervor und besitzt vor dem Jodoform den Vorzug der Nichtgiftigkeit. — In Anwendung ist es bis jetzt in folgenden Formen gekommen: 1) als Loretinpulver (freie Säure mit Magnesia usta, Talk oder Amylum gemischt) 2) als Loretincollodium (2—10 %ige Emulsion) 3) als Loretinstifte (5—10 % mit Cacaobutter). 4) als Loretinsalbe 5—10 % mit Vaselin und Lanolin). 5) als Loretinpflaster verschiedener Art 6) als Loretingaze (eine mit dem Calciumsalz imprägnirte Gaze) und 7) in Form von wässrigen Lösungen zum Auswaschen und zu Umschlägen als neutrales Natriumsalz.

VI. Alkaloïde.

Die *Alkaloïde, hauptsächlich nach der Monographie von Guareschi*; besprochen von F. A. Flückiger (Schluss)[1]).

Furfurol-Reactionen der Alkaloïde. Zum Nachweise der Alkaloïde bedient man sich bekanntlich seit geraumer Zeit der Farbenreactionen, welche die Alkaloïde mit Rohrzucker und Schwefel-

1) Apoth. Ztg. 1893, 4 (s. auch Jahresber. 1892, 490).

säure hervorbringen. Die Reaction beruht, wie Udransky, Mylius u. A. erkannten, auf der Umwandlung des Zuckers in Furfurol, es lag daher nahe, Furfurol direct anzuwenden, was von Udransky auch mit Erfolg versucht worden ist. Neumann Wender[1]) schien es nun von Interesse, die Versuche auf eine Reihe von Alkaloïden auszudehnen. Er vermischte in kleinen Porzellanschälchen ein Körnchen des zu untersuchenden Alkaloïds mit zwei Tropfen concentrirter, von salpetrigor Säure freier Schwefelsäure und fügte dem Gemisch einen Tropfen reinen Furfurols hinzu. Oder mit Hülfe eines Glasstabes ein Körnchen des betr. Alkaloïds mit 2—3 Tropfen einer Lösung von Furfurol in conc. Schwefelsäure (5 Tropfen: 10 cc). Es wurden folgende Resultate erzielt:

Alkaloïd	Furfurol und Schwefelsäure.
Atropin . .	braunes Gemisch, nicht charakteristsich.
Aconitin . . Brucin . . . Colchicin . .	ergaben beim Umrühren mit dem Glasstabe trübe, braun gefärbte, nicht charakteristische Mischungen.
Strychnin .	schmutzigbraune Färbung, beim Erwärmen dunkelgrün werdend; auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in schmutziges Blau und Violett übergehend.
Morphin . . Codein . . .	färben sich rothbraun, beim Erwärmen violettroth. Die Mischung entfärbt sich rasch.
Veratrin . .	gelb, olivgrün, am Rande blau, später saftgrün, dann prachtvoll blau.
Sabadillin .	wie Veratrin, doch sind die Farben weniger rein.
Papaverin .	bräunlich, dann schmutzig violett.
Digitalin . .	braune, sich beim Erwärmen röthlich färbende Mischung.
Chinin . . .	dunkelbraungrüne Mischung. Beim Erwärmen grün, dann braun. Auf Zusatz von Wasser färben sich die Ränder deutlich grün.
Coniin . . . Nicotin . .	braune, unbestimmte, nicht charakterisirbare Färbungen.

Die Reaction auf Veratrin und Sabadillin ist am deutlichsten. Die conc. Schwefelsäure scheint zunächst auf das Furfurol einzuwirken, und erst das gebildete Reactionsproduct (vielleicht ein Condensationsproduct) giebt die schönen Farbenerscheinungen.

Ueber die *Bestimmung der Alkaloïde* nach D. Vitali s. S. 207.

Ueber die *Bestimmung der Alkaloïde in galenischen Präparaten* s. Galenische Präparate.

Zur *Bestimmung der Alkaloïde in Drogen* haben Alexander Grandval u. H. Lajoux[2]) ein einfaches Verfahren ausgearbeitet. Zur *Bestimmung des Emetins*[3]) verfährt man folgendermaassen: In ein Reagensglas giebt man 8 cc Aether von 66°, 3 cc Alkohol von 95°, 2 cc Ammoniak, schüttelt stark um und giesst sofort Alles in eine Porzellanschale, die 10 g gepulverte Ipecacuanhawurzel enthält. Die mit einem Glasstab sorgfältig gemischte Masse wird gleichmässig in einen kleinen Verdrängungsapparat gebracht und dort mit Aether erschöpft. Hinterlassen die Aethertropfen, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand mehr,

1) Chem. Ztg. 1893, No. 53. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, T. 28, 99—103. 3) Ueber die Bestimmung des Emetins nach Keller s. S. 171 u. 175, nach A. Meyer 173.

der mit verdünnter Schwefelsäure und Quecksilberkaliumdoppeljodid reagirt, so ist die Erschöpfung beendet. Dies geschieht in der Regel binnen 3 bis 3½ Stunden, man bedarf hierzu nur ca. 100 cc Aether. Derselbe enthält nur das Emetin und die Farbstoffe, man schüttelt ihn mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und 3 cc Wasser, lässt absetzen, giesst dann die saure, emetinhaltige Flüssigkeit ab, wäscht den Aether mit 4 cc Wasser nach und wiederholt diese Waschung so lange, bis ein Tropfen der wässerigen Flüssigkeit mit Quecksilberkaliumdoppeljodid keinen Niederschlag mehr giebt. Die sauren Flüssigkeiten werden zum Absetzen hingestellt, Natronlauge hinzugefügt und dann mehrere Male mit Aether erschöpft. Die in einer vorher gewogenen Abdampfschale verdampften ätherischen Flüssigkeiten liefern einen kaum gelblich gefärbten Niederschlag von Emetin. Eine gute ausgelesene Wurzel gab 1,6 %, eine gepulverte 1,8 % Emetin; eine sogenannte cultivirte hatte nur eine Ausbeute von 0,02 %. — Natronlauge lässt sich in allen Fällen anwenden, während Ammoniak nicht im Stande ist, alle Alkaloïde vollständig zu erschöpfen. So werden beispielsweise die Sparteinsalze nicht vollständig durch Ammoniak zersetzt, auch ist die Furcht unbegründet, dass gewisse Alkaloïde, wie Aconitin, Emetin, Spartein durch die Wirkung verdünnter Alkalilösungen zerstört werden. In der Kälte geschieht dies gewiss nicht. Wendet man statt der Hydrate etwa die Carbonate oder Alkalicarbonate an, so erzielt man oft eine zu geringe Ausbeute. Aus ähnlichem Grunde ziehen die Verfasser die Anwendung verdünnter Schwefelsäure derjenigen organischer Säuren vor. —

Die *Bestimmung des Cocains* geschieht, indem man 10 g gepulverte Cocablätter mit der Mischung von Aether-Alkohol-Ammoniak behandelt, sie in einen kleinen Deplacirungsapparat bringt und mit Aether von 66° erschöpft. Die chlorophyllhaltige ätherische Flüssigkeit wird hernach mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und Wasser behandelt und alsdann zum Absetzen hingestellt. Die saure Flüssigkeit wird durch Behandeln mit neuem Aether ihres Farbstoffes beraubt, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das so in Freiheit gesetzte Alkaloïd durch Schütteln mit Aether gelöst. Die langsam zu verdampfende äther. Lösung zeigt inmitten einer amorphen und ungefärbten Masse von Ecgonin Cocainkrystalle. Um nun das Cocain von dem Ecgonin zu trennen, arbeitet man nach dem Verfahren von Grandval und Valser, giebt der Masse 2 cc Wasser und verdünnte Bromwasserstoffsäure zu, die man tropfenweise bis zur Neutralisation zufügt. Die dann auf dem Wasserbade erhitzte Flüssigkeit sättigt man mit gepulvertem Bromkali und hat nach dem Erkalten eine gesättigte Masse von Cocain-Kaliumdoppelbromid. Das krystallinische Magma wird in einem kleinen Glastrichter, dessen Mündung mit einem Wattepfropf verschlossen ist, gleichmässig aufgehäuft und mit einer in der Kälte gesättigten Bromkalilösung übergossen, welche das Ecgonin löst. Sobald die Flüssigkeit ungefärbt durch

fliesst, stellt man das Auswaschen ein und füllt den Trichter mit kochendem Wasser, lässt dann absetzen und schüttelt nach dem Erkalten mit Natronlauge und Aether. In letzteren geht das Cocain über und hinterlässt derselbe bei freiwilliger Verdunstung ein hübsch krystallisirtes und vollkommen ungefärbtes Cocain. Handelt es sich um ein in Aether unlösliches Alkaloïd, so muss dieser durch ein anderes Lösungsmittel ersetzt werden. —

Bei der *Bestimmung von Chinarinden* [1]) verfährt man folgendermaassen: Man befeuchtet die gepulverte Rinde mit einer Mischung von Aether, Alkohol und Ammoniak, vollendet die Erschöpfung, um eben alle Alkaloïde zu lösen, jedoch mit Chloroform und schüttelt mit angesäuertem Wasser. Oft wird dabei die Flüssigkeit emulsionsartig, welcher Uebelstand jedoch durch Erwärmen über dem Wasserbad vermieden werden kann. Man filtrirt durch ein kleines, ungefaltetes Filter, wäscht aus und zersetzt dann die saure Flüssigkeit durch Natriumhydrat in Gegenwart von Chloroform. Eine Chinarinde, die nach bekannten früheren Methoden 6,6 % Alkaloïdausbeute ergab, zeigte nach dem Verfahren der Verfasser eine solche von 7,6 %.

An die vorstehende Abhandlung reihen sich die Erörterungen der Verfasser über die *Bestimmung der Alkaloïde vermittelst des Kalium-Quecksilberdoppeljodids.* Sie weisen darauf hin, dass auch Proteinkörper und Gelatinekörper in sauren Flüssigkeiten von diesem Reagens gefällt werden, aus welchem Grunde es auch Valser zur Untersuchung des Albumins im Harn anwendete und sich gegen eine Verwendung zur Untersuchung der Alkaloïde aussprach. (Etude sur la recherche, les caractères distinctifs et le dosage des alcaloides organiques naturels (Thèse) Paris 1862). Das von den Verfassern eingeschlagene Verfahren ist folgendes: Man befeuchtet 100 g der zu prüfenden, in Pulver umgewandelten Masse (Blätter, Wurzel u. s. w.) mit 100 g Bleiacetatlösung, rührt mit einem Glasstab um, lässt die Masse 5 Minuten lang aufschwellen. Die natürlichen Alkaloïde (Malate, Lactate, Tartrate, Tannate) bilden mit dem Bleiacetat die betreffenden Alkaloïdacetate neben unlöslichem Bleisalz. Ausserdem hat das Bleioxyd noch den grossen Vorzug, mit Farb- und Extractivstoffen eine Art unlöslichen Lacks zu bilden und den grösseren Theil der Eiweisskörper zu fällen. Die resultirende Flüssigkeit ist in Folge dessen so gut wie gar nicht gefärbt. Man bringt das gequollene Pulver in einen Verdrängungsapparat, der auf einem weiten, offenen Flacon befestigt ist, bedacht es mit einem Wattebausch und deplacirt mit Wasser. Sobald dieses, langsam nach unten dringend, den Hals des Apparates erreicht hat, verschliesst man diesen mit einem Pfropfen, entfernt ihn nach 2 Stunden wieder und zieht methodisch mit Wasser aus. Im Allgemeinen genügt es, 500—600 cc durchgehen zu lassen. Die letzten Cubikcentimeter werden zur Controle

---

1) Ueber die Bestimmung der Alkaloïde in der Chinarinde nach van Ledden-Hulsebosch s. S. 164, nach Keller s. S. 165.

mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt, das Bleisulfat durch Filtration ausgeschieden und das Filtrat mit Kaliumquecksilberdoppeljodid versetzt. Bildet sich kein Niederschlag, ist die Erschöpfung beendet. Die vereinigten Filtrate werden alsdann mit überschüssiger Schwefelsäure und hierauf so lange mit Kaliumquecksilberdoppeljodid versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet, dann umgeschüttelt, zum Absetzen hingestellt, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf ein faltenloses Filter gebracht und mit Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag hat eine sehr complexe Zusammensetzung, ausser den Alkaloïden enthält er Extractiv- und Farbstoffe. Zur Isolirung der Alkaloïde giebt man den Niederschlag in ein Reagensglas, fügt überschüssiges Cyankali und etwas Natriumhydrat zu und schüttelt mit Aether, oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel. Das in Freiheit gesetzte Alkaloïd geht in den Aether über. Die Bildung einer Emulsion kann man durch Zusatz von etwas Olivenöl oder Alkohol vermeiden. Man giesst den Aether ab und erschöpft so lange mit neuem Aether, als es nöthig ist. Die vereinigten Aethermengen werden mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 10 und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Der wässerigen sauren Flüssigkeit fügt man Natriumhydrat zu und schüttelt alsdann mit Aether, der das Alkaloïd aufnimmt und es bei langsamem Verdampfen in möglichst reinem, meist sogar krystallinischem Zustand zurücklässt. — Der Quecksilberniederschlag kann auch durch folgendes, mitunter vorzuziehendes Verfahren zersetzt werden. Man giebt ihm tropfenweise Schwefelnatriumlösung (1 : 3) zu, bis dieselbe im Ueberschusse ist, lässt alsdann eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln stehen, säuert mit Schwefelsäure an, filtrirt und wäscht den Niederschlag von Schwefelquecksilber nach. Das saure Filtrat wird durch einen Ueberschuss von Natriumhydrat alkalisch gemacht, hernach mit etwas ölhaltigem Aether geschüttelt, in den das Alkaloïd übergeht, und man verfährt weiter, wie früher beschrieben. Verwendet man, um eine etwaige Emulsion zu vermeiden, statt des Oeles etwas Alkohol, so bildet sich schwer auszuscheidendes Merkaptan. Wie gesagt ist das betreffende Alkaloïd in Aether unlöslich, so ist die Verwendung anderer Lösungsmittel geboten. Dieses an und für sich allgemein scheinende Verfahren ist für flüssige Alkaloïde nicht anwendbar, da diese von dem Kaliumquecksilberdoppeljodid nur mangelhaft gefällt werden. Eine Ausnahme bildet das Spartein. Von den nicht flüssigen Alkaloïden wird Atropin schlecht gefällt, die beschriebene Methode ist also für Belladonnawurzel und -Blätter nicht zu verwenden.

Aconitin. Die *Zusammensetzung einiger Handelsmuster Aconitin* englischer und ausserenglischer Provenienz haben W. R. Dunstan und Fr. H. Carr[1]) geprüft. Zunächst bestimmten die Verfasser nach früheren Methoden Aconitin, Isaconitin, Homisaconitin (Homo-

1) Chemical News 1893, Vol. 67, 107.

napellin). Die Bestimmung geschah auch annähernd quantitativ. Die zuerst von Wright und dann später in modificirter Form auch von Allen vorgeschlagene Methode, das Aconitin durch Hydrolyse zu bestimmen, beziehungsweise aus der hierdurch entstandenen Benzoesäure zu berechnen, ist deshalb werthlos, weil auch Isaconitin bei der Hydrolyse Benzoesäure liefert. Es lagen im ganzen 16 Muster Aconitin von Aconitum Napellus, beziehungsweise deren Salze zur Untersuchung vor; die meisten waren amorph und enthielten samt und sonders nur wenig und in einzelnen Fällen sogar gar kein Aconitin! Dagegen bestanden sie aber vorwiegend aus den wenig giftigen: Aconin, Isaconitin und Homoisaconitin! Von den krystallisirten Mustern waren nur 2 ganz rein, die übrigen dagegen mehr oder weniger mit amorphen Alkaloïden vermengt. Die geprüften Aconitsalze erwiesen sich beinahe sämtlich als aus Isaconitin bestehend, sie enthielten nur ganz geringe Mengen Aconitin. Es ist nach dem Gesagten kein Wunder, dass hinsichtlich der Giftigkeit der Aconitine so verschieden klingende Berichte vorliegen. Es muss in Zukunft nur krystallisirtes Aconitin verordnet werden, und zwar solches, das den von Dunstan und Harrison beschriebenen Eigenschaften ganz und voll entspricht. — Es gäbe eine verdienstvolle Arbeit ab, den Wirkungsunterschied zwischen Aconitin und Isaconitin vom chemischen Standpuncte zu erklären. Von krystallisirtem reinen Aconitin können schon 0,003 g für einen Erwachsenen tödtlich sein. Aconitum heterophyllum hat einen sehr bitteren Geschmack und enthält wahrscheinlich ausschliesslich das wenig giftige, ebenfalls bitter schmeckende Isaconitin.

Ueber *einige Modificationen des Aconitingoldchlorids* berichteten W. R. Dunstan und H. A. D. Jowett[1]). Gewisse Unregelmässigkeiten sind in Bezug auf den Schmelzpunct des Golddoppelsalzes, das unter verschiedenen Bedingungen aus reinem Aconitin dargestellt wurde, beobachtet worden. Fernere Untersuchungen ergaben das Vorhandensein dreier verschiedener isomerer Modificationen, die, obwohl von derselben Zusammensetzung, jedoch hinsichtlich ihres Schmelzpunctes und ihrer krystallinischen Form sich unterscheiden. Giebt man Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Aconitin, so bildet sich ein amorpher, gelber Niederschlag, von dem man direct oder indirect durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel 3 krystallinische Modificationen erhalten kann. 1. Aconitin-α-aurichlorid erhält man sehr leicht in Rosett- oder Nadelform, indem man aus einer Mischung von Aceton und Wasser auskrystallisiren lässt, aus verdünntem Alkohol bilden sich rechtwinklige Tafeln. Die Krystalle schmelzen bei 135,5°. Krystallisirt man diese Modification aus hochgradigem Alkohol, so erhält man das 2. Aconitin-β-aurichlorid. Die zu Rosetten vereinigten nadelartigen Krystalle schmelzen bei 152°. Krystallisirt der Körper aus einer Mischung von Chloroform und

1) Pharm. Journal and Transactions 1893, No. 1200, 1045.

Aether, so geht er in die γ-Modification und durch Umkrystallisation aus einer solchen von Aceton in Wasser wieder in die α-Modification über. 3. Aconitin-γ-aurichlorid krystallisirt aus einer Lösung des β-chlorids in Chloroform und Aether in bei 176° schmelzenden Prismen. Krystallisirt man die γ-Verbindung aus starkem Alkohol, so verwandelt sie sich wieder in die nadelförmige β-Verbindung und durch Umkrystallisation aus einer Mischung von Aceton und Wasser erhält man die α-Modification. Durch Schmelzen kann man β- und γ-Verbindung in die α-Form überführen. Aus jeder dieser Modificationen kann das bei 188 bis 189° schmelzende Aconitin erhalten werden. Chemische Unterschiede sind zwischen den drei Formen nicht nachweisbar; es handelt sich lediglich um sogenannte „physikalische Isomerien".

Zur *Trennung des Aconitins vom Isoaconitin,* anfänglich Napellin genannt (s. Jahresber. 1892, 496) hat W. R. Dunstan[1]) folgende Methode angegeben. Die getrockneten und fein gepulverten Aconitknollen werden durch Percolation mit rectificirtem Fuselöl extrahirt und das Percolat mehrere Male mit 1 %ig. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Lösungen werden zur Entfernung des Harzes und des Amylalkohols mit Chloroform geschüttelt, dann mit verdünntem Ammoniak alkalisch gemacht und nunmehr das Alkaloïd mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren verbleibt eine gefärbte harzige Masse, welche den Totalalkaloïdgehalt des Aconits darstellt, mit Ausnahme von wenig Aconin, welches infolge seiner Löslichkeit in der alkalischen Lösung verbleibt. Die Trennung des Aconitins von dem Isaconitin basirt auf dem Umstande, dass Aether aus dem Gemenge derselben zuerst mehr Aconitin löst als Isaconitin. Ersteres kann durch Ueberführung in das Hydrobromid, letzteres nach dem Ausziehen mittelst Chloroform durch das Hydrochlorid weiter gereinigt werden. Die übrigen Alkaloïde verbleiben in den Mutterlaugen. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Aconitins und Isaconitins sind folgende:

Aconitin.	Isaconitin.
$C_{33}H_{45}NO_{12}$ Krystallinisch;	$C_{33}H_{45}NO_{12}$ Amorph;
Nicht bitter, auf der Zunge ein prickelndes Gefühl hervorrufend, sehr giftig;	Sehr bitter, weniger giftig;
rechtsdrehend;	rechtsdrehend;
Salze krystallinisch; linksdrehend.	Salze krystallinisch, linksdrehend.
Das Hydrobromid schmilzt bei 163° C.	Das Hydrobromid schmilzt bei 282° C.
Das Goldchlorid ist gelb, krystallinisch. ($C_{33}H_{45}NO_{12}HAuCl_4$)	Das Goldchloridderivat ist farblos, krystallinisch. ($C_{33}H_{44}(AuCl_3)NO_{12}$)

Beim Erhitzen mit Alkali oder Mineralsäuren entsteht bei beiden: Aconin und Benzoësäure:

$$C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_{26}H_{41}NO_{11} + C_7H_6O_2.$$

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, 765.

Im Allgemeinen haben die Untersuchungen gezeigt, dass allein dies krystallinische reine Aconitin von bestimmter Zusammensetzung als Arzneimittel verwendet werden darf. Ausser Aconitin sind in den Knollen noch 4—5 amorphe Alkaloïde enthalten, welche ca. 75 % der Gesammtalkaloïde ausmachen. Das im Handel vorkommende amorphe Aconitin besteht fast nur aus diesen Nebenalkaloïden.

Die *Umwandlung des Aconitins in Isaconitin* haben W. R. Dunstan und Fr. H. Carr[1]) auszuführen versucht. Die constitutionelle Verwandtschaft beider Körper ist eine sehr innige, sie liefern die beiden gleichen hydrolytischen Producte: Aconin und Benzoësäure. Die Verfasser thaten ferner dar, dass, wenn man das bei 163° schmelzende bromwasserstoffsaure Aconitin in wässriger Lösung erhitzt, es sich sehr langsam in das isomere bromwasserstoffsaure Isaconitin umwandelt, dessen Schmelzpunct bei 282° liegt. Der Uebergang wird durch die Gegenwart einer geringen Menge (1 bis 2 %) freier Bromwasserstoffsäure erleichtert. — Das Isaconitin wurde nicht nur durch den hohen Schmelzpunct seines Salzes, sondern auch durch die Bildung und nachherige Analyse des charakteristischen Aurochlorisaconitins identificirt. Ein ähnlicher Uebergang konnte jedoch für das salpetersaure Salz nicht festgestellt werden, einerlei ob man das Nitrat in neutraler oder saurer Lösung erhitzte. Behandelte man das Aconitin in der Wärme mit Eisessig, so gelang zwar nicht die Ueberführung in Isaconitin, es bildete sich aber durch 18stündiges Erhitzen auf 120° ein Anhydro-Aconitin. Durch Auflösen des Aconitins in concentrirter Schwefelsäure erzielt man selbst unter Anwendung gelinder Wärme keine Umwandlung in Isaconitin und schwefelsaures Aconitin erleidet selbst durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keine Zersetzung. Ebenso bildet sich kein Isaconitin, wenn man das Aconitin vermittelst kalter Aetznatronlauge der Hydrolyse unterwirft. Die Verfasser suchen durch weitere Arbeiten den Mechanismus des Uebergangs von bromwasserstoffsaurem Aconitin in das entsprechende Isaconitinsalz zu ergründen.

Alangin, welches man für den wirksamen Stoff der Rinde von Alangium Lamarckii Thwaites ansieht, ist sehr bitter und nicht krystallisirbar. Es ist nach B. Schuchardt[2]) löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther, hingegen durchaus unlöslich in Wasser. Mit Mineralsäuren, mit Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure giebt es krystallisirbare Salze. Aus einer alkoholischen Lösung wird es bei spontaner Verbindung als ein gelblicher, firnissähnlicher Absatz ohne jede krystallinische Structur ausgeschieden. Mit den gewöhnlichen Alkaloïdreagentien erzeugt es deutliche Niederschläge. Mit concentrirter Schwefelsäure, allein, oder nach Zufügen von saurem chromsaurem Kalium, werden keine besonderen Farbenreactionen beobachtet. Fröhde's

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1200, 1045. 2) Deutsche med. Wochenschr. 1892, No. 52.

Reagens giebt eine indigoblaue Färbung in der Kälte, und bei gelindem Erhitzen und darauf Erkalten zeigt sich ein sehr leichtes brillantes Blau. Mit Salpetersäure wird eine röthlich braune Lösung hervorgerufen, bei gelindem Erwärmen entwickeln sich salpetrigsaure Dämpfe und die Flüssigkeit bekommt eine hellere Farbe. Ein Platinsalz wurde dargestellt, welches 20,703 % Platin in dem bei 110° C. getrockneten Salze enthält.

Berberidaceen-Alkaloïde. Als Ersatz für das bisherige von Merck als Berberin. puriss. cryst. in den Handel gebrachte freie Alkaloïd wird von E. Merck[1]) *Berberin carbonicum cryst.* vorgeschlagen. Durch eine grosse Reihe von Versuchen weist E. Merck nach, dass, sofern man mit einer einzigen Operation zum reinen Berberin gelangen will, nur als einzige Möglichkeit überbleibt, die Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Salze genau mit Barytlösung auszufällen. Da die auf diese Weise gewonnene Base sich durch grosse Unbeständigkeit auszeichnet, auch auf directem Wege sich nicht krystallinisch darstellen lässt, so empfiehlt sich schon an Stelle der freien Base das kohlensaure Salz derselben, welches aus Wasser und Weingeist sich leicht umkrystallisiren lässt und auch sonst frei von fremden Säuren ist, künftig in den Handel zu bringen.

Hydrastin. Das seiner Zeit von F. Schmidt (Archiv 228, 240) durch erschöpfende Methylirung des Hydrastins erhaltene stickstofffreie Spaltungsproduct des Alkaloïds, dessen Formel von M. Freund und M. Heim wiederholt angefochten war, diente E. Schmidt[2]) als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit. Derselbe zeigte zunächst, dass die seiner Zeit von F. Schmidt ermittelte Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_7$ die richtige ist. Für diese bei 169° schmelzende Verbindung, die den Charakter einer einbasischen Säure hat, schlägt Verfasser den Namen Hydrastonsäure vor. Durch die Analyse des Silbersalzes wurde der einbasische Säurecharakter bestätigt, es sind somit von den 7 vorhandenen Sauerstoffatomen 2 zu einer Carboxylgruppe gehörig. Dass zwei weitere Sauerstoffatome in 2 Methoxylgruppen enthalten sind, lehrte eine nach dem Zeisel'schen Verfahren ausgeführte Bestimmung der Methoxylgruppen. Schliesslich ergab die Bildung eines Oxims, welches durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf die in etwas Natronlauge gelöste Hydrastonsäure erhalten wurde, dass entweder eine Aldehyd-, wahrscheinlicher aber eine Ketongruppe in der Hydrastonsäure enthalten ist. Bei der Behandlung der Hydrastonsäure mit Brom wurden 2 Bromatome aufgenommen, es musste jedoch eine Isolirung dieser Verbindung unterbleiben, da dieselbe sehr leicht, schon beim Verdunsten ihrer Lösung Bromwasserstoffsäure abspaltete. Wird eine mit Hülfe von Wasser und der berechneten Menge Natronlauge hergestellte Lösung der Hydrastonsäure nach und nach mit einer 3 %igen Kaliumpermanganatlösung bis zur beginnenden Roth-

1) Archiv d. Pharm. 231, p. 125. 2) ebenda 1893, 541.

färbung versetzt, so resultirte eine dunkelbraune Lösung, aus der sich allmählich Mangansuperoxydhydrat abschied. Nachdem letzteres abfiltrirt und wiederholt mit Wasser ausgekocht, geben die Filtrate auf Zusatz von Essigsäure geringe Abscheidungen von Zwischenoxydationsproducten. Wird das Filtrat von diesen nach dem Neutralisiren auf ein kleines Volumen eingeengt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein aus Nadeln bestehendes Krystallpulver ab, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol centimeterlange glänzende Nadeln vom Schmelzpuncte 154° lieferte. In seinen Eigenschaften erwies sich dieser Körper als ein Lacton von der Formel $C_{10}H_7O_4(OH)$. Dieses Lacton, für welches Verfasser den Namen Hydrastlacton vorschlägt, enthält eine alkoholische Hydroxylgruppe, wie aus der Bildung einer Acetylverbindung $C_{10}H_7O_5.(CH_3CO)$, sowie einer Benzoylverbindung $C_{10}H_7.O_5(C_6H_5CO)$ zu entnehmen ist. Es besitzt das genannte Hydrastlacton viel Aehnlichkeit mit dem Cotarnlacton $C_{11}H_{10}O_5$, von dem es sich nur durch OCH_2 unterscheidet. Da nach den Versuchen von W. Roser das Cotarnlacton bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat eine zweibasische Säure, die Cotarnsäure, liefert, man andrerseits aber in dem Cotarnlacton ein methoxylirtes Hydrastlacton vermuthen konnte, so lag die Annahme sehr nahe, dass auch das Hydrastlacton bei weiterer Oxydation eine zweibasische Säure ergeben würde. Zu diesem Zwecke wurde das erwähnte Lacton mit der doppelten Menge Aetzkali und der fünfzigfachen Menge Wasser gelöst und zu dieser Lösung eine 4 %ige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Antheilen gefügt. Nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrates wurde mit Salzsäure neutralisirt und nach dem Einengen mit Salzsäure angesäuert. Nach 24 Stunden war ein Niederschlag entstanden, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 174—175° schmolz und bei der Elementaranalyse die Formel $C_9H_6O_6$ zeigte. Diese Säure ist identisch mit der Hydrastsäure von M. Freund. Da nun nach den Untersuchungen von Freund die Hydrastsäure 2 Sauerstoffatome als Dioxymethylengruppe $\left(\begin{smallmatrix}-O\\-O\end{smallmatrix}>CH_2\right)$ enthält, so ist somit auch der chemische Charakter der beiden letzten Sauerstoffatome in der Hydrastonsäure ermittelt. Es sind also in letztgenannter Säure $C_{20}H_{18}O_7$ 2 Atome Sauerstoff als Carboxyl (COOH), 2 Atome Sauerstoff als Oxymethyl (OCH_3), 2 Atome Sauerstoff als Dioxymethylen (CH_2O_2) und das letzte Sauerstoffatom als Carbonyl (CO) enthalten. Da nun nach den Untersuchungen von Roser und Freund in der Hydrastsäure die beiden Carboxylgruppen in der Orthostellung sich zu einander befinden, so blieb für diese Säure nur noch zu ermitteln, in welcher Stellung die Dioxymethylengruppe zu den Carboxylgruppen sich befindet. Dies liess sich darthun, wenn es gelang z. B. durch Abspaltung der Methylengruppe die Hydrastsäure in eine Dioxyphtalsäure überzuführen. Der vom Verfasser zu diesem Zwecke eingeschlagene Weg bestand darin, dass

die Hydrastsäure mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure 3—4 Stunden auf 150—160° im geschlossenen Rohre erhitzt wurde. Der nach dem Oeffnen des Rohres sich ergebende Inhalt wurde zur Trockne eingedampft, der Verdampfungsrückstand alsdann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die so erhaltene Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei ergaben sich warzenförmige Krystalle, die nach dem Reinigen bei 247° schmolzen und sich identisch erwiesen mit der kürzlich von Rossin (Monatshefte f. Chem. 12, 494) beschriebenen Dioxyphtalsäure. Diese Säure verlor beim Erhitzen auf 150° Wasser und ging in ihr Anhydrid über; wird das Anhydrid der Sublimation unterworfen, so resultiren glänzende bei 247—247,5° schmelzende Nadeln. Die nur bei 100° getrocknete Säure entspricht der Formel $C_8H_6O_6 + H_2O$ und ist, wie auch aus den von Freund veröffentlichten Versuchen zu ersehen, als Methylendioxyphtalsäure aufzufassen. — Um nun weitere neben dem oben angeführten Hydrastlacton entstandene Oxydationsproducte zu isoliren, wurde das Filtrat von dem zunächst ausgeschiedenen Hydrastlacton mit Bleiacetat gefällt. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde alsdann durch Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat von Schwefelblei eingeengt. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich reichliche Krystalle ab, die durch ihren Schmelzpunct (162°) und die Elementaranalyse als Hemipinsäure erkannt wurden. Neben dieser Säure konnten in einigen Krystallisationen noch glänzende, bei 175° schmelzende Blättchen beobachtet werden, die aus Hydrastsäure, dem weiteren Oxydationsproduct der Hydrastonsäure bestanden. In dem Filtrat von dem Bleiniederschlage liess sich ausser der Hemipinsäure und Hydrastsäure auch noch Oxalsäure sowie eine kleine Menge einer in feinen Nadeln krystallisirenden bei 146—148° unter Aufschäumen schmelzenden Säure von der Formel $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$ nachweisen. Dieselbe ist in ihren Eigenschaften verschieden von der gleich zusammengesetzten Hemipinsäure, konnte jedoch wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden. Durch die Bildung des Hydrastlactons sowie der Hemipinsäure bei der Oxydation der Hydrastonsäure ist somit auch wohl die Annahme gerechtfertigt, dass die beiden Methoxylgruppen und die Carboxylgruppe in der Hydrastonsäure sich in derselben bereits als Hemipinsäurerest vorfinden, und stellt Verfasser die aus diesen Thatsachen sich ergebende Constitutionsformel für die Hydrastonsäure auf. Da somit die Constitution der Hydrastonsäure bekannt, so bot die Structur des Hydrastins, aus dem ja bekanntlich durch erschöpfende Methylirung die vorgenannte Säure entsteht, nur wenig Schwierigkeiten. Es versucht daher Verfasser nur noch festzustellen, ob auch in dem Hydrastin, dem Methylhydrastin, sowie dem Methylhydrastinhydrat ebenfalls wie in der Hydrastonsäure eine (CO)-Gruppe enthalten ist. Zu diesem Zwecke wurde zunächst gepulvertes Hydrastin mit der gleichen Gewichtsmenge salzsaurem Hydroxylamin und der 20fachen Menge Wasser eine Stunde lang

am Rückflusskühler erhitzt. Der Versuch ergab jedoch, dass die Einwirkung nicht in dem gewünschten Sinne stattgefunden hatte. Anders verlief jedoch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylhydrastin. Unter den obigen Bedingungen entstand nämlich das Hydrochlorid eines Oxims. Dasselbe bildet weisse, tafelförmige Krystalle von der Formel $C_{22}H_{24}N_2O_6 . HCl + 3H_2O$. Das freie Oxim erhält man, wenn die wässrige Lösung des Hydrochlorides mit kohlensaurem Natrium bis zur völligen Ausfällung versetzt und das hierbei sich abscheidende Product aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Es stellt durchscheinende, glänzende Blättchen dar, die bei 80—90° Krystallalkohol verlieren, dann bei 158—159° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{22}H_{24}N_2O_6 + C_2H_6O$ besitzen. Ganz analog dem Methylhydrastin erwies sich dem Hydroxylamin gegenüber das Methylhydrastinhydrat. Auch hier entstand das oben erwähnte Hydrochlorid. Dass das in beiden Fällen erhaltene Oxim aus einem a priori gebildeten Oxim des Methylhydrastinhydrats durch Austritt eines Moleküles Wasser entstanden ist, lehrte die Behandlung des Oxims mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid. Wird nämlich das Oxim mit Acetylchlorid zusammengebracht und nachdem die anfangs stürmische Reaction vorüber ist, noch eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, so hinterbleibt eine weisse krystallinische Masse, die nach dem Lösen in heissem Wasser allmählich beim Erkalten der Lösung Krystalle des Hydrochlorids des ursprünglichen Oxims abscheidet. Aus den Mutterlaugen von diesem Hydrochlorid fällt Natriumcarbonat einen bei 202—203° schmelzenden Körper, dessen Formel sich als $C_{22}H_{26}N_2O_7$ ergab und nur ein Hydrat des ursprünglichen Oxims darstellt. Die gleiche Verbindung ($C_{22}H_{26}N_2O_7$) wurde auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oxim erhalten. Verfasser schliesst nun aus diesen sowie aus weiteren Beobachtungen, dass der Körper $C_{22}H_{26}N_2O_7$ als das eigentliche Oxim des Methylhydrastinhydrats, die Verbindung $C_{22}H_{24}N_2O_6$ dagegen nur als ihr Anhydrid anzusprechen ist. Weiter folgert er, dass das Methylhydrastin keine Carbonylgruppe (CO) besitzt, vielmehr nur bei der Behandlung mit Hydroxylamin in das unter diesen Bedingungen reactionsfähigere Methylhydrastinhydrat verwandelt wird. Es wird daher zunächst das Oxim des Methylhydrastinhydrates und aus diesem erst das Anhydrid bezw. dessen Hydrochlorid entstehen. Dass in dem Methylhydrastin eine doppelte Bindung zwischen zwei in einer Seitenkette befindlichen Kohlenstoffatomen vorhanden ist, beweist die Addition von 2 Atomen Brom. Zu diesem Zwecke wurde Methylhydrastin in Chloroform aufgelöst, mit einer dem Gehalte nach bekannten Bromlösung in Chloroform versetzt und hierauf das nicht gebundene Brom zurücktitrirt. Das in gleicher Weise behandelte Methylhydrastinhydrat reagirt nicht analog, sondern nimmt nur eine geringe Menge Brom, wahrscheinlich in Folge eines secundären Processes auf. Dass auch in dem Hydrastin a priori keine doppelte Bindung vorhanden ist, konnte in

analoger Weise dargethan werden. Es ist daher aus diesen Versuchen zu entnehmen, dass die in dem Methylhydrastin enthaltene doppelte Kohlenstoffbindung nur erst bei dem Uebergange des Hydrastinmethyljodids in diese Base, durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure entstanden ist. Wird Acetohydrastin ($C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$), welches zuerst von Kehrstein durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrastin dargestellt ist, in Chloroformlösung mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so verschwindet sofort die Bromfärbung und es werden, wie eine quantitative Analyse ergab, 2 Atome Brom gebunden, ein Beweis dafür, dass in dem Acetohydrastin, das seine Entstehung einem ähnlichen Processe zu verdanken scheint, wie das Methylhydrastin, eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist. Zum Schluss theilt E. Schmidt noch kurz die Versuche der Einwirkung von Ammoniak auf Hydrastinmethyljodid mit. Wird eine kalt gesättigte Hydrastinmethyljodidlösung mit wässrigem Ammoniak versetzt, so entsteht das bei 156—157° schmelz. Methylhydrastin; während beim Uebergiessen von trocknem Hydrastinmethyljodid mit wässrigem 25 %igen Ammoniak eine Verbindung $C_{22}H_{26}N_2O_6$ gebildet wird, die mit dem von Freund beschriebenen Methylhydrastamid identisch ist. Lässt man dagegen alkoholisches Ammoniak auf das Hydrastinmethyljodid einwirken, so resultirt ein jodhaltiger bei 233° schmelzender Körper, der als das jodwasserstoffsaure Salz einer Base anzusehen ist, für welche M. Freund den Namen Methylhydrastimid ($C_{22}H_{24}N_2O_5$) vorgeschlagen hat. Bei einer trockenen Destillation, welche Verfasser mit einem Gemisch von Hydrastin und Natronkalk unternahm, ergab sich neben Trimethylamin, Methylamin und Ammoniak noch ein öliges, chinolinartig riechendes Liquidum, dessen chemische Natur leider wegen zu geringer Ausbeute nicht ermittelt werden konnte.

Hydrastinum bitartaricum crystallisatum. E. Merck [1]) ist es nunmehr gelungen, das in weissen Nadeln krystallisirende Hydrastinbitartrat, somit das erste, auch für die medicinische Anwendung wichtige, einfache, krystallisirende Salz des Hydrastins darzustellen. Dasselbe löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser und eignet sich in hervorragender Weise zur absoluten Reinigung des Hydrastins. Die Analyse ergab für das Hydrastinbitartrat die Formel: $C_{21}H_{21}NO_6 . C_4H_6O_6 + 4 H_2O$.

Carpaïn, das Alkaloïd der Blätter von Carica Papaya L., wurde bekanntlich von M. Greshoff isolirt und kurz charakterisirt (s. Jahresber. 1891, 28). L. van Ryn [2]) schlägt, nachdem er zur Darstellung des Carpaïns eine Reihe von Methoden geprüft, nachfolgendes Verfahren vor. Die groben getrockneten Blätter von Carica Papaya wurden in eisernen Deplakatoren mit ammoniakalischem Alkohol 8—10 Stunden lang im Wasserbade auf

---

1) Ber. von E. Merck, Jan. 1893, S. 32. 2) Arch. d. Pharm. 1893, 184.

60° erwärmt und nach 3tägigem Stehenlassen die alkoholischen Auszüge nach dem Einengen bis zur dünnen Extractdicke mit saurem Wasser vermischt. Hierdurch wurde ein grösstentheils aus Chlorophyll bestehender schmutzig-grüner, fettiger Niederschlag abgeschieden. Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde alsdann bis zur völligen Vertreibung des Alkohols gekocht und die nach dem Erkalten sich abermals abscheidende Chlorophyllschicht mechanisch entfernt. Wurde nunmehr die wässrige Flüssigkeit mit soviel Wasser verdünnt, dass keine weitere Trübung mehr entstand und dann zum Kochen erhitzt, so befand sich nach dem Erkalten auf dem Boden des Gefässes eine feste harzartige Masse, die sich leicht von der überstehenden Flüssigkeit trennen liess und zur weiteren Untersuchung aufbewahrt wurde. Die von dieser harzigen Schicht getrennte, dunkelbraune, saure Flüssigkeit wurde nach dem Eindunsten zur dünnen, sirupartigen Consistenz zur Entfernung von Farbstoffen und sonstigen Verunreinigungen mit Aether geschüttelt und nach dem Alkalisiren mit Natronlauge wiederholt mit Aether extrahirt. Durch Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit resultirten die nur wenig gefärbten Krystalle des Carpaïns, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und später aus absolutem Alkohol sich leicht reinigen liessen. 80 Kilogramm Papayablätter ergaben nur 60 g des Alkaloïdes. Das Carpaïn bildet wasserhelle Prismen von sehr bitterem Geschmacke; in Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln. Bei 121 ° beginnt es zu schmelzen, bei höherem Erhitzen bräunt es sich und sublimirt in farblosen Nadeln. Die besten Lösungsmittel sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Für die specifische Drehung einer alkoholischen Carpaïnlösung wurde nachfolgender Werth $[\alpha]_D = 21° 54,7'$ gefunden. Von den Alkaloïdreagentien erwiesen sich als die empfindlichsten Kalium-Quecksilberjodid (1 : 200000 noch nachweisbar), sowie Jod-Jodkalium (Grenze 1 : 250000). Von den meisten anderen Reagentien, wie conc. Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, Gemisch von conc. Schwefelsäure und wenig Salpetersäure, Vanadinschwefelsäure etc. bleibt das Carpaïn vollkommen unverändert, nur Kaliumchromat und conc. Schwefelsäure erzeugen eine Grünfärbung. Als Zusammensetzung ergab die Elementaranalyse für das Carpaïn $C_{14}H_{25}NO_2$; ausserdem erwies sich die Base als einsäurig. Von Salzen wurden nachfolgende dargestellt. Das Platindoppelsalz $(C_{14}H_{25}NO_2HCl)_2PtCl_4$, ein flockiger, orangegelber Niederschlag; ein krystallinisches, citronengelbes Golddoppelsalz $(C_{14}H_{25}.NO_2.HCl.AuCl_3)_2 + 5H_2O$; ferner das farblose, bis zu 3 cm langen Krystallnadeln ausgebildete salzsaure Salz $C_{14}H_{25}.NO_2.HCl$; das weisse Krystallnadeln bildende bromwasserstoffsaure Salz $C_{14}H_{25}NO_2.HBr$; das in blassgelblichen Rosetten krystallisirende jodwasserstoffsaure Carpaïn $C_{14}H_{25}NO_2.HJ$; das nur schwierig krystallinisch zu erhaltende schwefelsaure Salz $C_{14}H_{25}.NO_2.H_2SO_4 + 3H_2O$; das in farblosen, blätterartigen

Gebilden krystallisirende salpetersaure Salz $C_{14}H_{25}NO_2 . HNO_3 + H_2O$. Ueber die physiologische Wirkung des Carpaïns theilt van Ryn mit, dass es, wie schon auch Greshoff gefunden, hauptsächlich auf das Herz wirkt, ohne jedoch die Respiration oder die Wirkung des Rückenmarkes zu beeinflussen. Dass das Carpaïn den Charakter einer secundären Base besitzt, zeigte Verfasser durch die Bildung von Aethylcarpaïn, dessen jodwasserstoffsaures Salz er durch dreistündiges Erhitzen eines Gemisches von Carpaïn und Jodäthyl in einer Druckflasche im Wasserbade erhielt. Dasselbe schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 235°, entspricht der Formel $C_{14}H_{25}NO_2 . C_2H_5 . J$ und lässt sich zu einem Platindoppelsalz $(C_{14}H_{24} . (C_2H_5)NO_2 . HCl)_2 PtCl_4 + 3H_2O$, sowie zu einem Golddoppelsalz $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . HCl + AuCl_3$ (Schmelzpunct 175—176°) umsetzen. Zur Gewinnung des freien Aethylcarpaïns wurde die mit Kalilauge alkalisirte wässrige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Chloroform ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand der Chloroformlösung nach dem Lösen in starkem Alkohol mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Auf diese Weise wurde das Aethylcarpaïn in weissen, seidenglänzenden Krystallnadeln vom Schmelzpunct 91° und der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2$ erhalten. Durch weitere Einwirkung von Jodäthyl auf dieses Aethylcarpaïn wurde die Verbindung „Aethylcarpaïnäthyljodid" dargestellt; aus dieser durch Behandlung mit Chlorsilber das Aethylcarpaïnäthylchlorid und hieraus weiter ein Platindoppelsalz $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 . C_2H_5Cl)_2 PtCl_4$, sowie ein Golddoppelsalz $C_{14}H_{24} . (C_2H_5)NO_2 . C_2H_5Cl . AuCl_3$ (Schmelzp. 170—171°). Um an dem Aethylcarpaïn den Charakter einer tertiären Basis noch weiter nachzuweisen, liess van Ryn auf das Aethylcarpaïnäthyljodid feuchtes Silberoxyd einwirken, es entstand hierbei jedoch nicht die vermuthete Ammoniumbase, sondern, vermuthlich in Folge zu lang andauernder Einwirkung von Silberoxyd ein Diäthylcarpaïn, dessen nähere Untersuchung wegen Mangel an Material unterbleiben musste. Zur weiteren Bestätigung, dass in dem Carpaïn eine secundäre Base vorliegt, stellte Verfasser noch eine Nitrosoverbindung durch Behandlung des salzsauren Salzes mit einer wässrigen Lösung von salpetrigsaurem Kalium dar. Der hierbei sich bildende weisse, flockige Niederschlag giebt beim Umkrystallisiren aus Alkohol prismatische, bei 144—145° schmelzende Krystalle, die der Formel $C_{14}H_{24}(NO)NO_2$ entsprechen. Von Hydroxylgruppen sowie Aethylgruppen konnte in dem Carpaïn nichts nachgewiesen werden.

Cinchona-Alkaloïde. Ueber die *Umwandlung der Cinchona-Alkaloïde in Isomere* berichtete Zd. H. Skraup.[1]) Das Jodwasserstoffadditionsproduct des Chinins $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ spaltet bei allen Reactionen, die einen Austausch des Jods gegen Radicale erzielen sollen, Jodwasserstoff wieder ab. So beim anhaltenden Kochen mit Wasser mit oder ohne Zusatz von Alkalien, beim

1) Monatsh. f. Chem. 1893, 428.

Umsatz mit verschiedenen Silbersalzen u. s. w. Man erhält dabei ein Gemisch von Basen, woraus mit Sicherheit neben regenerirtem Chinin noch zwei von diesem verschiedene Alkaloïde isolirt wurden. Das eine ist lediglich ein Umlagerungsproduct, das Pseudochinin, es ist isomer mit dem Chinin. Das andere dagegen, das Nichin, hat die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$, weicht also in seiner Zusammensetzung um 1 Atom C vom Chinin ab. Diese eigenthümliche Reaction beruht vermuthlich auf Austausch einer CH_2-Gruppe gegen Wasserstoff, indem die Gruppe unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O derart reagirt, dass Formaldehyd CH_2O entsteht und 2 H dem Reste sich einfügen. Beim Kochen der obigen Jodwasserstoffverbindung mit Wasser ging mit den Wasserdämpfen ein neutral reagirender Körper ins Destillat über, welcher Silberlösung energisch reducirt. Da ferner Verfasser vor kurzem feststellen konnte, dass das Chinin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gleichfalls 1 Atom C in Form von Ameisensäure glatt abspaltet, so erscheint obige Ansicht nicht unbegründet. — Das Nichin $C_{19}H_{24}N_2O_2$ krystallisirt beim Erkalten heisser Lösungen in langen, weichen Nadeln, färbt sich aber am Lichte allmählich gelb. Mit Chlor und Ammoniak giebt es die Chininreaction; es fluorescirt in verdünnter Lösung bei Anwesenheit freier Schwefel-, Salpeter- oder Oxalsäure schön blau, fast nicht mit Salzsäure. Aus Wasser oder verdünntem Weingeist krystallisirt das Nichin mit 2 Mol. H_2O. Das salzsaure Nichin krystallisirt wasserfrei nach der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2(HCl)_2$. Versetzt man die Lösung dieses Salzes in starker Salzsäure mit Natriumnitrit, so erhält man eine krystallinische Ausscheidung des Nitrats eines Nitrosoderivats: $C_{19}H_{23}N_2O_2NO . HNO_3$. Dieses salpetersaure Nitrosochinin ist in kaltem Wasser äusserst schwer, sehr leicht in Alkohol löslich. — Pseudochinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ wird aus seinen Salzen durch Ammoniak in hübschen Prismen gefällt. Es schmilzt bei 190—191°, ist in Wasser fast nicht, in verdünntem Weingeist schwierig, leicht in absolutem löslich. Wird die Base mit verdünntem Alkohol zu einem Brei angerührt und Salzsäure zugeführt, so tritt vorübergehend Lösung und dann Erstarren zu einem dicken Brei feiner Nadeln ein. Aus Wasser krystallisiren sie in langen, spröden Prismen, welche bei 256 bis 257° schmelzen und Krystallwasser enthalten, welches sie schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. Das Pseudochinin bildet gleich dem Chinin ein Jodwasserstoffadditionsproduct mit 3 Mol. HJ. Ob dasselbe mit dem des Chinins identisch ist, muss noch festgestellt werden.

Jodmethylverbindungen des Chinins. Es sind durch Einwirkung von Jodmethyl auf Chinin Mono- und Dijodmethylchinin dargestellt worden. Chinin ist aufzufassen als ein Methylmethoxychinolin verbunden mit einer Gruppe von unbekannter Constitution: $C_{10}H_7(OCH_3)N — C_9H_{14}NO$. E. Grimaux [1]) stellt fest, dass die zuerst eintretende Jodmethylgruppe nicht an den Chinolin-

1) Compt. rend. 115, 117—120.

kern geht. Es wird nämlich Chinindijodmethylat durch Natronlauge zersetzt unter Bildung eines rothen Harzes, das, gereinigt durch Auswaschen mit Methylalkohol, ein in Alkalien und in Alkohol lösliches Pulver darstellt; die Lösung zeigt starke Fluorescenz ebenso wie das durch kalte Kalilauge zersetzte Jodmethylat des Methoxychinolins. Das Chininmonojodmethyl aber ist gegen Alkalien beständig; man muss somit annehmen, dass hier das Jodmethyl nicht an die Chinolingruppe angelagert ist. — Da man in basischen Chininsalzen das Säureäquivalent nicht als am Chinolinstickstoff haftend betrachtet, versuchte Verfasser, vom basischen Sulfat ausgehend, ein Isomeres obigen Chininmonojodmethyls darzustellen, doch gelang ihm diese Reaction nicht.

Chininchlorhydrosulfat. Grimaux versuchte schon früher festzustellen, dass in den basischen Chininsalzen die Säure nicht an das Natron der Chinolingruppe, sondern an das Natron der anderen Gruppe, höchstwahrscheinlich einer Piperidingruppe, gebunden ist. Hiernach schien es auch, dass das Natron der Chinolingruppe sich mit einer Säure vereinigen könnte und so Chinindoppelsalze mit zwei verschiedenen Säuren gebildet würden. Die nach dieser Richtung von Grimaux und Laborde [1]) unternommenen Versuche führten zur Darstellung des Chlorhydrosulfates, des Bromhydrosulfates und Jodhydrosulfates, indess wurden auch die correspondirenden Phosphate dargestellt. Das Chininchlorhydrosulfat ist eine wohlausgesprochene Verbindung und keine Mischung. Ueberlässt man das gelöste Präparat an freier Luft sich selbst, so scheidet sich auf der Oberfläche der Lösung eine krystallinische Kruste aus, die auf einer Porcellanplatte bei 100° getrocknet, dieselben Analyseziffern liefert, wie das ursprüngliche Präparat. Das Salz entspricht der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2HCl$, SO_4H_2, $3\,H_2O$ und löst sich bereits in der gleichen Gewichtsmenge Wasser. Die Bedingungen zur Absorption des Präparates sind mithin sehr günstige, wenn man z. B. erwägt, dass das Sulfat zur Lösung 700 Theile Wasser erfordert. Seine leichte Löslichkeit macht natürlich das Salz für hypodermale Zwecke sehr geeignet. Eine aus 5 g Chinin. chlorhydrosulfuricum und 6 cc Wasser präparirte Lösung enthält im cc 0,5 g Salz. Das Präparat enthält ferner dieselbe Menge der reinen Base, wie das mit 7 Molekülen Wasser krystallisirte Sulfat, es muss also in denselben Gewichtsmengen, wie dieses verschrieben werden und hat auch ganz genau die physiologische, toxische und therapeutische Wirkung des Chinins.

Chininsulfat. Im Arzneibuche lautet der zweite Absatz des Artikels Chininum sulfuricum: „Von 100 Th. Chininsulfat müssen nach dem Trocknen bei 100° mindestens 85 Th. zurückbleiben"; die Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt vor, statt müssen „sollen"

1) Journ. de Pharmacie et de Chimie 1893, Tome XXVII, 462.
2) Apoth. Ztg. 1893, 325.

zu setzen. — Der erste Satz des vierten Absatzes nach der Fassung des Arzneibuches giebt zu Zweifeln Veranlassung, ob 2 g des bereits verwitterten Salzes anzuwenden sind oder ob man 2 g wasserhaltiges Salz verwittern lassen soll; die Commission schlägt deshalb vor, zu sagen: „2 g bei 40 bis 50° völlig verwittertes Chininsulfat übergiesse man etc.“, noch besser wäre wohl: 2 g von bei 40 bis 50° völlig verwittertem Chininsulfat übergiesse man . . . .“ zu sagen.

Zur *Prüfung des Chininsulfats und Bestimmung des Chinins* verfährt L. Barthe [1]) wie folgt: Die gesättigten Lösungen von Chininsulfat erfordern um so mehr $^1/_{10}$ Normal-Alkali zur Bestimmung der mit Chinin verbundenen Säuremenge, je grösser die angewendete Menge Chininsulfat ist. Die constante Differenz zwischen den um je 1 g Chininsulfat stärkeren Lösungen giebt einen Maassstab für die vorhandenen Verunreinigungen. Man bereitet auf dem Wasserbade bei 20° zwei Lösungen von 1 g und von 5 g Chininsulfat in 100 cc Wasser [2]). Die Differenz zwischen den zur Neutralisation der Lösungen verbrauchten Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normal-Alkali wird mit $\frac{100 \times 0{,}0397}{4}$ multiplicirt und giebt dann die in 100 cc des untersuchten Chininsulfats vorhandenen Verunreinigungen, als Cinchonidinsulfat berechnet, an. Reines Chininsulfat zeigt bei Temperaturen von 12, 20 und 25° sehr verschiedene Löslichkeit, bei 12° lösen sich 1,482 g krystallisirtes Chininsulfat in 1000 cc Wasser, bei 20° 1,744 g. Von Einfluss auf die Löslichkeit sind auch die Bedingungen bei der Herstellung der Lösungen. Bei beständigem Schütteln kann man die bei 20° bereitete Lösung bis auf 12° abkühlen, ohne den Gehalt der Lösung dadurch zu verändern. — Zur Bestimmung des Chinins in einer Chinarinde fügt man zu dem alkoholischen Extract einen abgemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, schüttelt mehrfach und verjagt das Chloroform. Unter Anwendung von Lackmus als Indikator wird die nicht gebundene Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali bestimmt. Dann löst man die Alkaloïde in $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, fällt abermals mit Alkali, löst in Chloroform und dampft nach Zusatz der vorher gefundenen Schwefelsäuremenge auf dem Wasserbade ein. Die erhaltenen gemischten und basischen Sulfate der Alkaloïde werden mit 200 cc bei 20° gesättigter Lösung von reinem Chininsulfat verrieben und 2 Stunden bei 20° digerirt. 100 cc des Filtrats, welches in gesättigter Chininsulfatlösung alle Sulfate der Basen enthält, werden mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali unter Anwendung von Phenolphtaleïn titrirt. Nachdem von dem verdoppelten Resultat 8 cc, welche dem zugesetzten Chininsulfat entsprechen, abgezogen sind, erhält man die Verunreinigungen, welche auf Cinchonidin umgerechnet werden.

---

1) Compt. rend. durch Deutsch. Chem. Ztg. 1893, 30. 2) Ist das bei den Lösungsverhältniss des Chininsulfats möglich?

Ueber die *Bestimmung des Alkaloïdgehalts in Cinchonarinden* s. auch S. 165 u. f. und 485.

Chinintannat. Beker[1]) machte die Beobachtung, dass Chinintannat sich in salzsäurehaltigem Wasser leicht löst, wenn es vollkommen rein ist. Es löst sich jedoch nicht in verdünnter Schwefelsäure und auch dann erst in verdünnter Salzsäure, wenn es schwefelsäurehaltig ist. Chinin. tannic., welches nach der von de Vrij veröffentlichten Vorschrift (Pharm. Jahresber. 1892, S. 509) aus reinem Chinin dargestellt ist, hielt die Löslichkeitsprobe aus, nicht aber einige Muster, welche Beker aus dem Grosshandel bezog und welche sich in der That als schwefelsäurehaltig erwiesen.

W. Kinzel[2]) constatirt die Unmöglichkeit, ein *Chinintannat* von 30 % Chiningehalt herzustellen, wie solches vom Deutschen Arzneibuche verlangt wird, indem günstigen Falles nur ein solches von 25 % bis höchstens 26 % erhalten werden könne. Es sei deshalb dringend zu wünschen, dass in das Deutsche Arzneibuch eine Darstellungsvorschrift für dieses Präparat aufgenommen werde.

Coca-Alkaloïde. Mit dem Namen *Dextrococaïn* wird in Amerika das Isococaïn oder Rechtscocaïn bezeichnet.

Ueber die *Bestimmung des Cocaïns* s. S. 484.

Reaction von Cocaïn- und Pilocarpinsalz mit Calomel. Schell machte zuerst die Beobachtung, dass Cocaïnhydrochlorid mit Calomel gemischt durch hinzutretende geringe Menge von Wasser (Anhauchen) schwarz wird. W. Lenz[3]) theilte mit, dass Pilocarpinhydrochlorid dieselbe Reaction, sogar noch stärker giebt und zwar unter Abscheidung von metallischem Quecksilber; später führte Lenz die Schwärzung auf Bildung von Quecksilberoxydul zurück. A. Schneider[4]) stimmt der Ansicht von Lenz bei, dass sich bei der Behandlung von Cocaïn- und Pilocarpinsalz mit Calomel ein Doppelsalz dieser Alkaloïde mit Quecksilberchlorid bildet; der abgeschiedene Körper ist aber nicht Quecksilberoxydul, sondern metallisches Quecksilber, wie Schneider an näher angegebenen, einschlägigen Reactionen nachweist.

Gegen die von Lerch und Schärges angegebene Identitätsreaction für Cocaïn (s. Jahresber. 1889, 401) ist eingewendet worden, dass das zur Bildung von Ferribenzoat nöthige Eisenchlorid durch das vorgeschriebene längere Kochen schon für sich in Oxychlorid übergeht, und dieses eine dem Ferribenzoat ähnliche dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit erzeuge. Die Verfasser[5]) er-

---

1) Pharm. Weekblad 1893, Nr. 8. 2) Durch Pharm. Ztg. 1893, 25. 3) Pharm. Centralh. 1893, 79. 4) ebenda 519. 5) Nach Ansicht des Referenten der Pharm. Centralh. (1893, 601) könnte man doch das längere Kochen der Eisenchloridlösung völlig vermeiden, wenn man die Cocaïnlösung unter Zusatz einer sehr geringen Menge Salzsäure kocht, dadurch die Spaltung in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol bewirkt und nun erst das Eisenchlorid zufügt. Die angewendete Salzsäure kann der weiteren Reaction nicht schädlich sein, da auch bei Ausführung der Probe nach Lerch und

kennen diesen Einwand als richtig an. — Schärges[1]) schlägt nunmehr die von Liebermann festgestellte Thatsache, dass Ecgonin bei der Oxydation optisch active Tropinsäure und Ecgoninsäure bildet, mithin also Cocaïn, indem sich das Ecgonin zu Ecgoninsäure oxydirt, Chromsäure reducirt, zum *Identitätsnachweis des Cocaïns* vor und glaubt, dass diese Reductionsfähigkeit gegenüber der Chromsäure unbeschadet dessen, dass auch andere Alkaloïde wie das Morphium dieselbe mit dem Cocaïn theilt, in Combination mit anderen zu verwerthen sei. Die Prüfung soll wie folgt angestellt werden: Etwa 0.02 g Cocaïn. hydrochl. werden in einem Tropfen Wasser und 1 cc conc. Schwefelsäure gelöst. Die resultirende farblose Lösung giebt auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumchromat- oder Kaliumdichromatlösung einen rasch wieder verschwindenden Niederschlag. Die gelbrothe Farbe der Lösung schlägt beim Erwärmen in Grün um. Bei stärkerem Erwärmen entweichen Benzoësäuredämpfe. — Schärges fügt seiner Mittheilung hinzu, dass bei der Reduction der Chromsäure allenfalls auch der aus dem Cocaïn sich abspaltende Methylalkohol in Betracht komme, doch dürfte derselbe bei dem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure fast vollständig in statu nascendi esterificirt werden und dadurch vor Oxydation geschützt sein. Von Morphium und anderen gleichfalls in Schwefelsäure sich farblos lösenden und Chromsäure reducirenden Alkaloïden unterscheiden sich die Salze des Cocaïns durch ihre Fällbarkeit mit Aetzalkalien oder Ammoniak und durch Unlöslichkeit des gefällten Cocaïns im Ueberschusse des Fällungsmittels. Erst bei längerem Kochen von Cocaïn mit Natronlauge tritt unter völliger Zersetzung des Alkaloïdes allerdings Lösung ein. Neben dieser schnell und leicht im Reagensglase auszuführenden Reaction ist Maclagan's Ammoniakprobe auf Nebenbasen des Cocaïns anzustellen.

Ueber das *Verhalten von Cocaïn gegen Borax bei Gegenwart von Glycerin* berichtet M. Lewy.[2]) Die durch Borax in wässriger Lösung von salzsaurem Cocaïn erzeugte Fällung auf Zusatz von Glycerin verschwindet wieder. Dieses Verhalten dürfte seine Erklärung darin finden, dass sich die durch den alkalischen Borax ausgefällte freie Base in der durch die Einwirkung des Glycerins auf den Borax entstandenen Borsäure wieder auflöst. Und in der That ergaben Controlversuche, dass einerseits Glycerin Cocaïn nicht löst und dass andererseits mit Glycerin versetzte Boraxlösung auch keine Fällung mehr in der wässrigen Lösung von salzsaurem Cocaïn erzeugt. — Genau wie der durch Borax hervorgerufene Niederschlag, verhielt sich das durch Kohlensäure oder Aetzalkalien gefällte Cocaïn, wobei Verf. beobachtete, dass Natronlauge, als Fällungsmittel benutzt, im Ueberschuss bei längerer

---

Schärges das gebildete Ferribenzoat in der freigewordenen Salzsäure gelöst ist.

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1893, 341. 2) Pharm. Ztg 1893, 614.

Einwirkung schon in der Kälte das Cocaïn wieder auflöst. Was jedoch der Thatsache, dass Glycerin die durch Borax bewirkte Fällung wieder löst, den Werth einer Reaction verleihen könnte, ist das interessante Verhalten einer auf diese Weise erhaltenen Lösung beim Erwärmen. Hierbei tritt nämlich sofort eine von oben nach unten sich fortsetzende Trübung derselben ein, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Verf. gelang es, auf diese Weise noch 0,1 % Cocaïnhydrochlorid nachzuweisen.

Cocaïnhydrochlorid. Die Commission des Deutschen Apothekervereins [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt für den Artikel „Cocainum hydrochloricum“ folgende Fassung:

Farblose, durchscheinende, geruchlose, wasserfreie Krystalle, welche mit Wasser und mit Weingeist neutrale Lösungen geben. Die Lösungen besitzen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. In der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung ruft Quecksilberchlorid- einen weissen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weissen, in Weingeist und in Aether leicht löslichen Niederschlag hervor.

„Reibt man 0,01 g Cocaïnhydrochlorid mit 0,01 g Quecksilberchlorür zusammen, so schwärzt sich das Gemenge beim Anhauchen. [2]) Versetzt man eine Lösung von 0,01 g des Salzes in einigen Tropfen Spiritus mit etwas zerriebenem Aetzkali, so entwickelt sich der sehr angenehme Geruch des Benzoësäureesters.“

„Je 0,05 g Cocaïnhydrochlorid sollen sich in 1 cc Schwefelsäure und in 1 cc Salpetersäure ohne Färbung auflösen. Die unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung von 0,01 g Cocaïnhydrochlorid in 5 cc Wasser soll durch einen Tropfen einer Lösung von 1 Theile Kaliumpermanganat in 1000 Theilen Wasser violett gefärbt werden.“ Bei Ausschluss von Staub zeige diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme. „0,05 g des Salzes dürfen beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen.“

Vorsichtig aufzubewahren.
Grösste Einzelgabe 0,05 g.
Grösste Tagesgabe 0,15 g.

Begründung: Die Aufnahme von Identitätsreactionen wurde für zweckmässig erachtet; zwei derselben sind in einem besonderen Absatz dem Texte des Arzneibuches hinzugefügt worden. Den mehrfach beispielsweise auch auf zwei Wanderversammlungen bayerischer Apotheker laut gewordenen Klagen, dass die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches bei manchen kostspieligen Präparaten mit zu grossen Mengen arbeiteten, ist bei der Prüfung des Cocaïnhydrochlorids Rechnung getragen worden, indem bei zwei Prüfungen statt 0,1 nur 0,05 g des Salzes zur Prüfung vorgeschrieben sind. Die Prüfung mit Kaliumpermanganat ist als nicht scharf genug bezeichnet, da selbst ein wenig reines Cocaïn diese Prüfung noch aushält. Es ist deshalb vorgeschlagen, statt „einer Lösung von 1 Theil Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser“ eine solche von 1 Theil Kaliumpermanganat in 1000 Theilen Wasser zu verwenden. Der Vorschlag die Schreibweise

1) Apoth. Ztg. 1893, 349; Aenderungen durch „ “ angedeutet.
2) Pilocarpinhydrochlorid giebt dieselbe Reaction; s. S. 500.

„Cocaïnhydrochlorid“ in Kokaïnhydrochlorid zu ändern, hat den Beifall der Commission nicht gefunden.

Der *Schmelzpunct des Cocaïnum hydrochloricum* wird an zahlreichen Litteraturstellen (Beilstein, Schmidt's Pharm. Chemie) und neuerdings in der italienischen Pharmakopöe zu 181,5° angegeben. Derselbe Schmelzpunct wurde auch von W. Kinzel [1]) öfter beobachtet, vermuthlich in Folge der Anwesenheit geringer Mengen einer fremden Base, welche das Schmelzen an diesem Puncte bedingte. Es gelingt indessen, das Cocaïn auch von dieser vielleicht belanglosen Verunreinigung zu befreien. Ein völlig reines Cocaïnhydrochlorid schmilzt zwischen 201 und 202°.

O. Hesse [2]) tritt dieser Angabe von Kinzel entgegen. Bekanntlich fanden Antrick (Ber. d. Deutschen chem. Ges. 20, 311), Einhorn und Marquardt (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 473) den Schmelzpunct des reinen salzsauren Cocaïns zu 181,5°, Hesse (Pharm. Journ. Transact. [3] 21, 1110), welcher die Bestimmung in dem ihm als zuverlässig bekannten Roth'schen Apparat ausführte, zu 186°. Minimale Beimengungen von salzsaurem Cocamin oder von dem Lösungsmittel, aus welchem sich dieses Salz abgeschieden hatte, drückten den Schmelzpunct desselben bis gegen 180° herab. Hesse hat nun zunächst reines salzsaures Cocaïn von verschiedener deutscher Herkunft im Roth'schen Apparat geprüft, aber stets den Schmelzpunct desselben bei 185—186°, in der Regel bei 186°, beobachtet. Bei dieser Temperatur zersetzt sich zugleich das Salz unter Schäumen, indem Chlormethyl und Benzoësäuremethyläther entweichen, während die Schmelze dann aus Benzoësäure und salzsaurem Anhydroecgonin besteht. Nach diesem Erfolge hat Verf. sich an einige Fachgenossen, welche ebenfalls den Schmelzpunct des reinen Cocaïnchlorhydrats bei 200° gefunden haben wollten, gewandt und sich von fraglichem Material ausgebeten, das indess im Roth'schen Apparat ebenfalls bei 186° schmolz. Die bezügliche Correspondenz ergab jedoch, dass diese Fachgenossen die Schmelzpunctsbestimmung in der üblichen Weise im Schwefelsäurebade vorgenommen hatten. Letztere Art der Bestimmung des Schmelzpunctes giebt aber nach Hesse's bisherigen Erfahrungen nicht immer zuverlässige Resultate, so zwar, dass dieselben nicht selten zu hoch ausfallen. So fand beispielsweise E. Schmidt (Apoth. Ztg. 1890, 186) den Schmelzpunct des aus dem Bender'schen Alkaloïd dargestellten Goldsalzes im Schwefelsäurebad bei 214°, während das gleiche Material im Roth-schen Apparat genau bei 198°, also 16° niedriger schmolz. Es findet sich demnach hier dieselbe Differenz vor, wie bei Cocaïnchlorhydrat. In der Regel beträgt aber diese Differenz nur ein Paar Grad. Hesse kann sich diese Differenz nur dadurch erklären, dass die verschiedenen Substanzen nicht gleich gute, oder richtiger nicht gleich schlechte Wärmeleiter sind und daher deren Temperatur nicht in dem Maasse sich steigern kann, als jene der

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 33. 2) Liebig's Annal. 276 S. 342.

Schwefelsäure, Dazu kommt noch, dass sich bei dieser Art der Schmelzpunctbestimmung die Substanz in einem Luftbade, das Quecksilbergefäss des Thermometers in Schwefelsäure, oder in einem ganz anderen Medium befindet. Dieser Missstand fällt bei dem Roth'schen Apparat weg, indem sich hier Substanz und Thermometer in einem und demselben Medium, in Luft, befinden. Weiter hat Hesse beobachtet, dass wenn man das Cocaïnchlorhydrat im Schwefelsäurebade sehr langsam erhitzt und die Temperatur mit einem Thermometer gemessen wird, dessen Quecksilbergefäss nicht zu klein ist, auch hier der Schmelzpunct bei 186° gefunden werden kann. Bei mässig stärkerem Erhitzen findet man dagegen 188—190°, und wendet man zudem ein Thermometer an, dessen Quecksilbergefäss sehr klein ist, so lässt sich leicht die scheinbare Schmelztemperatur von 200—202° beobachten. Ein Thermometer mit einem grösseren Quecksilbergefäss, beziehungsweise mit einer grösseren Quecksilbermenge wirkt offenbar verzögernd auf die Temperatursteigerung und begünstigt somit die Genauigkeit der Schmelzpunctbestimmung. Es sollten daher diese Bestimmungen nicht nur im Roth'schen Apparate ausgeführt werden, sondern dazu auch Thermometer zur Verwendung gelangen, die nicht mit zu zarten Quecksilbergefässen resp. nicht mit zu kleinen Quecksilbermengen versehen sind.

Coffeïn. E. Schmidt [1]) berichtet über die *Salze des Coffeïns.* Entgegen den Angaben von Biedermann und Snow, welche Forscher für das Coffeïnnitrat zwar verschiedene Formeln angeben, insofern aber in ihren Angaben übereinstimmen, dass sie beide das Coffeïnnitrat als eine krystallwasserhaltige Verbindung ansprechen, zeigt Schmidt, dass vorgenanntes Salz frei von Krystallwasser ist, der Formel $C_8H_{10}N_4O_2, HNO_3$ entspricht und farblose, tafelförmige, compacte Krystalle darstellt. Bezüglich des Coffeïnsulfates ist zu bemerken, dass dasselbe, wie es von Biedermann schon dargethan, nur in Form zweier saurer Salze erhalten werden konnte, während die Darstellung eines neutralen Salzes, das Snow nur unrein vorgelegen, nicht gelang. Die beiden Sulfate entsprechen der Formel $C_8H_{10}N_4O_2, H_2SO_4$ und zwar ist das eine krystallwasserfrei, während das andere 1 Mol. H_2O besitzt. Das wasserfreie Salz ergiebt sich, wenn ein Theil Coffeïn in der 10fachen Menge heissen Alkohols unter Zusatz von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst wird und die beim Erkalten sich ausscheidenden, zu Rosetten gruppirten Krystallnadeln nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier möglichst rasch an an der Luft getrocknet werden. Das krystallwasserhaltige Salz scheidet sich zuweilen auch aus oben erwähnter Alkohol-Schwefelsäuremischung ab, während es ausserdem durch längeres Liegen des wasserfreien Salzes an der Luft entsteht. Die quantitative Bestimmung der Coffeïnsalze geschah in der Weise, dass die wässrige Lösung (viel Wasser zerlegt die Salze in die Säure und

1) Arch. d. Pharm. 1893, 1.

freies Coffeïn) mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator titrirt wurde. — Weitere Salze des Coffeïns und zwar mit organischen Salzen beschreibt R. Gaze, indem er zugleich die von Tanret aufgestellte Behauptung, dass Coffeïn liefere mit organischen Säuren keine Salze, widerlegt. So gelang z. B. die Darstellung des essigsauren Coffeïns, sowie des propionsauren Coffeïns, wenn Coffeïn in Eisessig bezw. reiner Propionsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst wurde und die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier über Aetzkali bis zur Lufttrockne aufbewahrt wurden. Unter gleichen Versuchsbedingungen die entsprechenden Salze der Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure darzustellen, gelang nicht, da die Verbindungen, welche das Coffeïn mit erwähnten Säuren bildet, in Folge ihres allzugrossen Zersetzlichkeit keine einheitlichen Producte darstellen. Da auch über die Existenz des Coffeïncitrates in der Litteratur die Ansichten sehr getheilt sind, genanntes Salz jedoch im Supplement des Deutschen Arzneibuches aufgenommen ist, so prüfte auch R. Gaze das Verhalten des Coffeïns zur Citronensäure. Das citronensaure Coffeïn $C_8H_{10}N_4O_2 . C_6H_8O_7$ wird erhalten, wenn man 5 g Coffeïn und 5 g Citronensäure in 10 g Wasser unter Erwärmen löst und die Lösung nach dem Eindunsten bis zur Syrupdicke über Schwefelsäure stellt. Zunächst scheidet sich etwas unverändertes Coffeïn ab, alsdann das Citrat in blumenkohlartigen Gebilden.

Identität von Coffeïn und Theïn. Obwohl Lauder Brunton und Cash die Angaben von May über die Verschiedenheit der Wirkung von Coffeïn und Theïn nicht bestätigen konnten, so fanden doch auch sie die Wirkungen der beiden Basen nicht identisch und veranlassten W. Dunstan und W. F. J. Shepheard[1]) zu einer chemischen Prüfung. Dieselbe erstreckte sich auf die freien Basen, die Goldsalze und die Quecksilbersalze, und ergab die vollkommene Identität der aus dem Kaffee und Thee gewonnenen Basen. Die beobachtete Verschiedenheit der physiologischen Wirkung ist also entweder auf Verunreinigungen oder auf eine verschiedene Empfänglichkeit der Versuchsthiere zurückzuführen. — Hieran knüpfen sich einige Untersuchungen über die Einwirkung von Goldchlorid auf Coffeïn. Das Coffeïnaurochlorid $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl AuCl_3$, geht beim Erwärmen mit Wasser in das amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Aurochlorcoffeïn, $C_8H_9(AuCl_2)N_4O_2$, über. Das dunkelrothe Krystalle bildende Coffeïn-Kaliumaurochlorid $C_8H_{10}N_4O_2 . KCl . AuCl_3$, Schmelzpunct 208°, ist im trockenen Zustande beständig, löst sich aber in Wasser und Alkohol in der Wärme unter Abscheidung von Aurochlorcoffeïn.

Ueber Methoden zur *Bestimmung von Coffeïn* im Kaffee,

---

1) Journ. Chem. Soc. 1893, 195—206.

Thee u. s. w., sowie über die quantitative Trennung von Coffeïn und Theobromin siehe Nahrungs und Genussmittel.

Coffeïn-Chloral (eine molekulare Verbindung?) bildet farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nädelchen; es wird von Ewald [1] in wässeriger Lösung zu 0,2 bis 0,4 g, nöthigenfalls nach 2 Stunden zu wiederholen, subcutan gegen hartnäckige Verstopfung angewendet. Das Mittel soll zur Erzeugung eines breiigen Stuhles zuverlässig wirken.

Jodocoffeïn, Jodotheïn und Jodotheobromin sind nach Rummo [2] Verbindungen von Coffeïn, Theïn etc. mit Jodnatrium. Zur Darstellung derselben werden 35 Th. Jodnatrium und 65 Th. Coffeïn in der genügenden Menge Wasser kalt gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann zur Trockne verdampft. Man erhält so farblose Krystalle der Coffeïnverbindung; das ebenso bereitete Jodotheïn ist eine weisse pulverige Masse; das Jodotheobromin ist schwieriger herzustellen und gelingt nur durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Natriumsalicylat zur Mischung von Jodnatrium und Theobromin. Alle diese Präparate sind wenig beständig und werden in Lösung durch Wärme zersetzt. (Hierzu ist zu bemerken, dass der Autor zwischen Coffeïn und Theïn, welche bekanntlich identisch sind (s. S. 505), auffallenderweise einen Unterschied macht; augenscheinlich wirkt das Jodnatrium nur als Lösungsmittel, im Falle der Theobrominlösung sogar noch ungenügend, denn es soll noch Natriumsalicylat zugesetzt werden, wodurch das fertige Präparat sehr an das Diuretin erinnert. Warum die Lösungen, wie oben erwähnt ist, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden sollen, ist unklar. Ref. der Pharm. Centralh.)

Coffeïn-Natriumbenzoat. Der Entwurf der ständigen Pharmakopoe-Commission [3]) zum Nachtrag des Deutschen Arzneibuches enthält den Artikel *Coffeïnum natrio-benzoïcum* in folgender Fassung:

Ein weisses, amorphes Pulver oder eine weisse, körnige Masse, ohne Geruch, von bitterem Geschmacke, mit 2 Theilen Wasser, sowie mit 40 Theilen Weingeist eine farblose, Lackmuspapier nicht verändernde Lösung liefernd.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einem engen Probierrohre entwickelt das Salz weisse Dämpfe, welche sich an den kälteren Theilen des Glases zu einem, aus feinen Nadeln bestehenden Anfluge verdichten. Wird Coffeïn-Natriumbenzoat mit Chloroform erwärmt, so hinterlässt das Filtrat nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher die Reactionen des Coffeïns zeigt.

Die wässerige Lösung des Coffeïn-Natriumbenzoats (1 = 10) scheidet auf Zusatz von Salzsäure weisse in Aether lösliche Krystalle ab. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen Lösung des Salzes (1 = 10) einen hellbraunen auf Zusatz von Salzsäure und Weingeist wieder verschwindenden Niederschlag hervor.

Werden 0,5 g Coffeïn-Natriumbenzoat wiederholt mit je 5 cc Chlor

1) Durch Pharm. Centralh. 1893, 509. 2) ebenda, 703. 3) Apot. Ztg. 1893, 617.

form ausgekocht, so soll das abfiltrirte Chloroform nach den Verdunsten mindestens 0,22 g trockenes Coffeïn hinterlassen.
Vorsichtig aufzubewahren.
Grösste Einzelgabe 1,00.
Grösste Tagesgabe 3,00.

Das gleichnamige Präparat der Pharm. Hung. enthält 75 % Coffeïn. Richtiger wäre es gewesen, den Namen Coffeïno-Natrium benzoicum anzunehmen. (Ref. d. Pharm. Centralh.)

Die Charakteristik und der quantitative Nachweis des Coffeïns in der Doppelverbindung sind gut geführt; dagegen ist der andere Bestandtheil, das Natriumbenzoat, etwas stiefmütterlich behandelt. Eine Prüfung auf Chlor, Sulfat und Metalle wäre am Platze gewesen. Der Coffeïngehalt soll mindestens 44 % betragen. Die grossen zulässigen Maximaldosen (1 g pro dosi, 3 g pro die) rechtfertigen kaum die Einreihung des Präparates unter die Separanden. (Referent der Pharm. Ztg.)

Coffeïnjodol. Lässt man nach Ed. Konteschweller [1]) gleiche Moleküle Coffeïn und Jodol in concentrirter alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so erhält man eine krystallinische, in Alkohol nur wenig lösliche Verbindung von Coffeïnjodol $C_8H_{10}N_4O_2 . C_4J_4NH$. Schütteln der gemischten Lösungen begünstigt die Abscheidung der Verbindung. Das Coffeïnjodol stellt ein hellgraues, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver dar, in den meisten Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich. Es enthält 74,6 % Jodol und 25,4 % Coffeïn. — Verf. empfiehlt die Anwendung dieser beständigen Verbindung an Stelle des Jodols, welches bei längerem Aufbewahren unter Abscheidung von Jod sich oft zersetzt und dadurch unangenehme und schädliche Nebenwirkungen äussert.

Coffeïnsulfosäure, ein neues Diureticum. Es war ein Bestreben der Pharmakologen in das Coffeïnmolekül ein Atom oder eine Atomgruppe einzuführen, so dass die blutdrucksteigernde Wirkung beseitigt wird. Heinz [2]) hat daher durch Liebrecht eine Anzahl Coffeïnderivate darstellen lassen, um diesen Zweck zu erreichen. Von der Erfahrung ausgehend, dass sowohl Carbonsäuren wie Sulfonsäuren von sehr energisch wirkenden Körpern die Nervenwirkung dieser letzteren vollständig verloren hatten, stellte Liebrecht ein coffeïnsulfosaures Natrium dar. Dieser Körper ist ein in kaltem Wasser langsam, in heissem Wasser schneller sich lösender Körper. 10 %ige Lösungen halten sich einige Stunden, 5 %ige Lösungen tagelang nach dem Erkalten. Die Vermuthung, dass die Coffeïnsulfosäure die Eigenschaft der Nervenwirkung des Coffeïns, das Gefässnervencentrum zu erregen, vollständig verloren hatte, fand sich bestätigt. Der Blutdruck erwies sich auch bei sehr hohen Gaben ($^1/_2$ bis 1 g intravenös injicirt) gänzlich unverändert. Dabei war die diuretische Wirkung eine ungemein starke. Unangenehme Nebenwirkungen fehlen vollständig. Versuche an Menschen zeigten, dass das coffeïnsulfosaure

1) Pharm. Centralh. 1893, 95. 2) Apoth. Ztg. 1893, 467.

Natrium als ein tadelloses höchst wirksames Diureticum betrachtet werden muss. Als solches dürfte es Verwendung finden bei Nieren- und Herzerkrankungen (Wassersucht), weiterhin bei Fettsucht, bei Fettherz, zur Unterstützung der Oertelschen Kur als Hülfsmittel zur „Austrocknung" des Körpers u. s. w. Auch das Lithium- und Strontiumsalz dieser neuen Säure sind dargestellt worden. Dieselben sind bedeutend leichter löslich; sie sind ebenfalls unschädlich und höchst wirksam. Lithiumsalze sind sehr beliebt gegen Harnstein, Harngries, Gicht, harnsaure Diathese u. s. w. Die Wirkung wird nun zweifelsohne durch harntreibende Coffeïnsulfosäure auf das beste unterstützt, indem mit dem Harnwasser auch die sog. specifischen Harnbestandtheile, also auch Harnsäure reichlich hinweggespült werden, und schliesslich auch wohl der Stoffwechsel im Allgemeinen gehoben wird. Das Strontiumsalz schliesslich ist dargestellt worden aus Anlass der günstigen Berichte französischer Autoren über die Heilwirkung von Strontiumsalzen bei Nephritiden. Auch hier wird diese Wirkung des Strontiums durch die diuretisch wirkende Coffeïnsulfosäure nur unterstützt und gefördert werden.

Das coffeïnsulfosaure Natrium wurde von der dasselbe darstellenden Fabrik — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. — zuerst mit dem Namen Nasrol belegt. Späterhin bezeichneten die Höchster Farbwerke[1]) die coffeïnsulfosauren Salze mit dem Namen Symphorol und zwar das coffeïnsulfosaure Natrium als Symphorol N, das Lithiumsalz als Symphorol L, das Strontiumsalz als Symphorol S.

Coffearin. P. Palladino[2]), hat im Kaffee ein neues Alkaloïd, Coffearin, aufgefunden. Er zerkleinert rohen Kaffee möglichst fein, kocht ihn bis zu völliger Erschöpfung wiederholt mit dem zehnfachen Gewichte Wasser unter Zugabe einer kleinen Menge Kalkmilch aus. Die Auszüge, sammt den jedesmal abgepressten Flüssigkeiten, werden nach der Klärung mit Bleiessig in geringem Ueberschusse versetzt und aus dem Filtrate der Rest des Bleies mit Schwelfelsäure gefällt. Sollte die auf diese Weise erhaltene, angemessen concentrirte Flüssigkeit stark gefärbt sein, so wird sie wiederholt mit Bleiessig behandelt und schliesslich auf ein kleines Volumen eingedampft. Das darin enthaltene Coffeïn führt man durch zehn oder zwölfmal wiederholtes Ausschütteln in Chloroform über; die letzten Proben des Chloroforms dürfen einen Verdampfungsrückstand nicht mehr geben. Nachdem die Flüssigkeit sich frei von Coffeïn erwiesen hat, wird sie im Wasserbade mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure (wieviel und wozu ist nicht ersichtlich) bis zur Sirupkonsistenz gebracht, wieder mit Wasser verdünnt und aufs neue eingedampft, bis die Essigsäure verjagt ist. Die auf Zusatz von Wasser sich abscheidenden Substanzen beseitigt man und entfärbt das Filtrat in der

1) Pharm. Ztg. 1893, 704. 2) Apoth. Ztg. 1893, 443.

Wärme mit Knochenkohle. Nach der Abkühlung wird das Coffearin durch Kalium-Wismuthjodid (Dragendorff's Reagens) ausgefällt; den abgepressten, gehörig gewaschenen Niederschlag rührt man mit kaltem Wasser an und leitet, zuletzt in gelindester Wärme, Schwefelwasserstoff ein. Nachdem die Jodwasserstoffsäure durch Bleiweiss beseitigt ist, wiederholt man die Behandlung mit dem Wismuthsalze, bis die Verbindung des Coffearins mit dem Wismuthjodid schön krystallinisches Aussehen zeigt. Hat man endlich, nach dem letzten Male, eine reine Auflösung des Hydrojodids des Alkaloïdes vor sich, so concentrirt man sie im Wasserbade, nimmt vermittelst Silberoxyd den Jodwasserstoff weg und setzt vorsichtig Salzsäure zu (die Lösung des Coffearins scheint demnach alkalisch zu reagiren —?) und dampft zur Krystallisation ein. Die Nadeln des Coffearinhydrochlorids, sind wiederholt mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und zuletzt aus verdünntem Weingeist (0,894 spec. Gew. —?) umkrystallisirt, ungefärbt, lichtbeständig und äusserst leicht löslich in Wasser. Wird das Coffearin aus dem Hydrochlorid durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, so erhält man es in Krystallnadeln, die sich am Lichte ein wenig verändern (braun färben —?) und sich sehr reichlich, sowohl in Wasser als in (absolutem —?) Alkohol lösen. Für das Hydrochlorid gibt Palladino die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_4HCl + H_2O$ und für die aus siedendem Wasser gut krystallisirende, in der Kälte kaum lösliche Platinverbindung die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_4PtCl_4 + 2\,HCl$. Das Coffearin verhält sich den allgemeinen Alkaloïdreagentien gegenüber so wie viele andere Alkaloïde und weicht darin vom Coffeïn ab; ob ersteres alkalisch reagirt, wird nicht gesagt. Im physiologischen Institute der Universität Genua töteten 0,2 g Coffearin einen Frosch unter Erscheinungen der Narkose; die Nervencentren wurden erregt, die motorischen Nerven behielten die Reagirfähigkeit. Bei Mus decumanus, einem Albino von Mittelgrösse, bewirkten 0,8 g im Laufe einer Stunde höchstens ein wenig Starre. (Halbirt man die hier gegebene Formel des Coffearins zu $C_7H_8NO_2$, so möchte man in diesem Alkaloïde ein Glied der Gruppen des Cholins oder Xanthins vermuthen.)

Coniin. Das Coniin vermag neun isomere Methylderivate $C_9H_{19}N$ zu bilden, je nachdem die Methylgruppe eintritt an Stelle eines Wasserstoffatomes in den Pyridinkern oder in die Seitenkette. Acht derselben müssen gleich dem Coniin secundäre Basen sein, während das neunte, das am Stickstoff methylirte Coniin eine tertiäre Base vorstellt. Nur dieses letztere Coniinderivat war bisher bekannt, welches seiner Natur nach nicht zu den eigentlichen Homologen der Schierlingsbase gerechnet werden kann. Ein eigentliches Homologon erhielten Fr. Jacobi und O. Stöhr[1]) aus dem α-Isobutylenpyridin $C_9H_{11}N$ bei der Behandlung in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium (nascirendem Wasserstoff). Die reine Base stellt eine farblose, wasserklare, dem natür-

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 949.

lichen Coniin zum Verwechseln ähnlich riechende Flüssigkeit dar, welche auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser genau das gleiche Verhalten zeigt, wie das Coniin selbst. Ihr Siedepunct dagegen liegt wesentlich höher, bei 181—182°. Das *Homoconiin* löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist mit Wasserdämpfen ebenso leicht flüchtig wie das Coniin. Das Chlorhydrat $C_9H_{19}N.HCl$ krystallisirt in zarten farblosen Nadeln. — Ueber die physiologischen Wirkungen dieses Methylconiins soll demnächst berichtet werden.

Ueber den *Nachweis von Coniin neben Nicotin* s. unter Nicotin.

Corydalin. Ueber die *Alkaloïde der Wurzel von Corydalis cava* berichten M. Freund und W. Josephy.[1] Wackenroder fand im Jahre 1826 in der Droge ein Alkaloïd auf, welchem er den Namen Corydalin gab. Später haben sich Peschier, Winkler, Döbereiner, Ruickholdt, Müller, Leube, Wicke und zuletzt Adermann mit dem Studium jener Droge befasst. Letzterer giebt an, dass das Rhizom von Corydalis cava vier Alkaloïde enthalte, von denen er zwei näher untersucht hat. Die eine Base soll mit dem Hydroberberin identisch oder nahe verwandt sein; sie besitzt die Formel $C_{20}H_{23}NO_4$ und den Schmelzpunct 138°. Das andere Alkaloïd, welches Adermann als Corydalin anspricht, schmilzt bei 160° und besitzt nach ihm die Zusammensetzung $C_{22}H_{23}NO_4$. Freund und Josephy haben die zerkleinerten Wurzelknollen mit Spiritus erschöpft, den Alkohol abdestillirt und die zurückbleibende wässerige Lösung, welche schwach sauer reagirte, vom Harz abfiltrirt. Das Filtrat wurde aldann mit Ammoniak versetzt und die abgeschiedenen Basen mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der grösste Theil des Aethers abdestillirt war, krystallisirte bei einigem Stehen eine Fraction vom ungefähren Schmelzpunct 160°, welche beseitigt wurde. Die concentrirten ätherischen Mutterlaugen ergaben nach Zusatz von Alkohol eine ziemlich bedeutende Menge von Krystallen, welche durch Lösen in Alkohol gereinigt wurden und bei 126 bis 130° schmolzen. Verfasser haben bei der Untersuchung dieses Corydalins gefunden, dass es aus wenigstens drei Basen besteht. Diese werden als Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$ vom Schmelzpunct 133 bis 134° (übereinstimmend mit der neuerdings von Dobbie und Lauder isolirten Base), Bulbocapnin $C_{34}H_{36}N_2O_7$ vom Schmelzpunct 198 bis 199° und Corycavin $C_{23}H_{23}NO_5$ vom Schmelzpunct 126 bis 130° bezeichnet. Die Substanz, welche Wicke als Corydalin von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_4$ bezeichnete, war jedenfalls keine einheitliche Verbindung. Dasselbe dürfte von der bei 160° schmelzenden Verbindung Adermann's gelten.

E. Merck[2]) liefert einen *Beitrag zur Kenntniss aller in Corydalis cava vorkommenden Alkaloïde* auf Grund von Unter-

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 2411. 2) Ber. von E. Merck 1893 Jan. S. 28.

suchungen, welche im Frühjahr 1892 angestellt wurden. Die zerkleinerten Wurzelknollen wurden mit mässig starkem Weingeist ausgezogen und der Weingeist abdestillirt; der wässerige Rückstand enthielt schwächere und stärkere Basen und gelang es, die vorhandenen Alkaloïde fast quantitativ in zwei Gruppen zu zerlegen:

a. Schwächere Basen. I. *Corydalin. cryst.* (Smp. 135° C.). Die Hauptmenge der schwächeren Basen bestand aus einem Alkaloïd, das in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist und welches gereinigt in grossen Prismen krystallisirt, die bei 135° C. schmelzen. In Säuren gelöst und mit Natronlauge versetzt, fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auflöst. Diese Eigenschaften stimmen mit jenen überein, welche von Dobbie und Lauder (s. Jahresber. 1892, 514) sowie Freund und Josephy (s. oben) für Corydalin angegeben werden. — 2. *Base vom Smp. 218° C.* (Corycavin?). Bei der Reinigung des Corydalins ergaben sich geringe Mengen eines in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Körpers, der im reinen Zustand äusserst kleine verfilzte Nädelchen darstellt, die bei 218° C. unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist eine schwache Base, welche sich in salzsaurem Wasser leicht, in essigsaurem nur bei grossem Ueberschuss von Säure auflöst; die Lösung ist fällbar durch Ammoniak und Natronlauge, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; er ist weiter in Aether und Alkohol schwer, in Chloroform etwas leichter löslich. Merck war geneigt, nach dem Bekanntwerden der Arbeit von Freund und Josephy diesen Körper als Corycavin anzusehen, doch spricht hiergegen eine Angabe der genannten Chemiker, wonach dieser Körper von ihnen in „prachtvollen, rhombischen Tafeln" erhalten wurde. —

b. Starke Basen. Als starke Basen ergaben sich grössere Mengen eines krystallisirenden und eines amorphen Alkaloïdes. 3. *Bulbocapnin. cryst.* (Smp. 199° C.). Die krystallisirende Base liess sich mit Hülfe ihres in kaltem Wasser schwer löslichen salzsauren Salzes leicht reinigen. Sie schmilzt bei 199° C., ist löslich in überschüssigem Aetzkali und entspricht daher genau den Eigenschaften, welche Freund und Josephy für Bulbocapnin angeben. Dieses Alkaloïd ist in den relativ grössten Mengen in der Droge enthalten, es ist dasselbe, das Merck bei kleinen Arbeiten schon früher erhielt und unter dem Namen Corydalin in den Handel brachte. Als starke Base, welche die übrigen quantitativ überragt, dürfte dieses Alkaloïd das Hauptinteresse beanspruchen und verdiente daher den Namen Corydalin beizubehalten. Um jedoch keine Verwirrung zu schaffen, will Merck die von Freund und Josephy vorgeschlagenen Namen acceptiren, bezeichnet daher von nun ab unter Corydalin die bei 135° C., unter Bulbocapnin die bei 199° C. schmelzende Base. Die vorgefundenen Mengen von Corydalin zu Bulbocapnin verhalten sich wie 1 : $2^1/_2$. — 4. *Corydin* (amorphes Alkaloïd). Die Mutterlauge

von der ersten krystallinischen Abscheidung des Bulbocapnins enthält eine starke Base, welche, unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, die aber nicht in krystallisirte Form gebracht werden konnte. Desgleichen zeigt ihr salzsaures Salz keine Fähigkeit zu krystallisiren. Diese Base ist in etwas geringerer Menge als das Bulbocapnin, in grösserer jedoch als das Corydalin vorhanden. Das völlig neutrale salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, durch Natronlauge fällt ein voluminöser Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Nach Mittheilungen von R. Kobert erzeugt das Corydinhydrochlorat bei Katzen, in Dosen von 35—37 mg pro kg Thier intravenös eingespritzt, fast augenblicklich die furchtbarste Epilepsie, die nach $^3/_4$stündiger Dauer zum Tode führt. Merck stellt weitere Mittheilungen über die Alkaloïde von Corydalis cava, besonders über die Base vom Schmelzpunct 218°, in Aussicht.

J. A. Dobbie und Alex. Lauder[1]) haben in Corydalis cava ein neues Alkaloïd, *Corytuberin* gewonnen, indem sie rohes Corydalin mit heissem Wasser erschöpften. Das neue Alkaloïd krystallisirt dann aus heisser, wässeriger oder alkoholischer Lösung in sehr schönen, seidenartigen Nadeln, die in kalten Lösungen von Natriumhydrat und Ammoniak löslich sind, sich jedoch weniger in Benzol lösen und in Aether und Chloroform nahezu unlöslich sind. Bei 200° beginnt es sich zu schwärzen und zersetzt sich dann langsam, ohne zu schmelzen. Seine wässerigen und alkolischen Lösungen sind leicht rechtsdrehend. Die Analyse ergab die Formel $C_{19}H_{25}NO_4$. Das Chlorhydrat $C_{19}H_{25}NO_4HCl$ wird in Form kleiner wohlgebildeter rhomboedrischer Krystalle erhalten, wenn die in Salzsäure gelöste Base zur Trockne verdampft wird. Das Sulfat $(C_{19}H_{25}NO_4)_2H_2SO_4$ erhält man durch die Einwirkung des salzsauren Salzes auf die entsprechende Menge Silbersulfat. Fügt man Platinchlorid dem gelösten salzsauren Salze zu, so resultirt das blassgelbe, krystallinische, perlenförmige, in Wasser leicht lösliche Platinchlorid $(C_{19}H_{25}NO_4)_2H_2PtCl_6$. Das Corytuberin ist in Methyljodid nur wenig löslich, indessen entsteht aber doch die Methyljodidverbindung $C_{19}H_{25}NO_4CH_3J$, indem man eine alkoholische Lösung des Alkaloïds mit Methyljodid einige Stunden lang digerirt. Behandelt man das Corytuberin mit concentrirter Jodwasserstofflösung, so bindet ein Molekulargewicht Corytuberin 2 Moleculargewichtstheile Jodmethyl, ein Beweis dafür, dass im Corytuberin nur 2 Sauerstoffatome als Methoxygruppen figuriren, während andererseits im Corydalin alle 4 Sauerstoffatome in dieser Form gebunden sind.

Ueber die Alkaloïde in Corydalis nobilis s. Jahresber. 1892, 515.

Emetin. Ueber die quantitative Bestimmung s. S. 171 und S. 483.

Geissospermin. Vor einigen Jahren hat O. Hesse aus der

1) Chem. News 1893, Vol. 67, 130.

Pereirorinde, von Geissospermum Vellozii, zwei Alkaloïde erhalten, das krystallisirte Geissopermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ und das amorphe Pereirin $C_{19}H_{24}N_2O$. — M. Freund und Ch. Fauvet[1]) untersuchten ein von Trommsdorff in den Handel gebrachtes „Geissospermin", dessen Analyse zu der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_4$ führte. Die Base verbindet sich, obwohl sie zwei Stickstoffatome enthält, nur mit einem Aequivalent Säure und erinnert hierdurch sowohl wie durch ihre Zusammensetzung an das um zwei Wasserstoffatome ärmere Brucin. Sie zeigt auch eine ähnliche physiologische Wirkung. Dies Geissospermin Trommsdorff geht sehr leicht in eine amorphe Base über, welche die Formel $2\,C_{23}H_{28}N_2O_4 - H_2O = C_{46}H_{54}N_4O_7$ zu besitzen scheint. — Die Verfasser werden demnächst eingehender über das fragliche Alkaloïd berichten.

Gelsemin und *Gelseminin*. A. R. Cushny[2]) versuchte die Reindarstellung dieser beiden Alkaloïde aus dem käuflichen, ein harzartiges Extract darstellenden Gelsemin. Die beiden Alkaloïde wurden durch fractionirtes Fällen mit Aether von einander getrennt, indem das krystallinische Gelseminchlorid viel weniger löslich ist, als das salzsaure Gelsemin. Das Gelsemin ist in Deutschland unter dem Namen „krystallisirtes Gelseminin", in England als „Gelsemin" (Gerrard) bekannt. Das Gelseminin kommt als „Gelseminin amorphum" in den Handel. — Das Gelsemin bildet eine weisse, trockene, nicht krystallinische, stark alkalisch reagirende, in Wasser unlösliche, in heissem Wasser oder Alkohol ziemlich lösliche, bitter schmeckende Masse. Schwefelsäure mit Kaliumdichromat giebt eine schöne rothe Farbe, die in eine grüne übergeht. Das salzsaure Salz giebt keine Farbenreaction mit Salpeter- oder Schwefelsäure. Setzt man aber zu der Lösung in letzterer etwas Mangansuperoxyd hinzu, so entsteht eine intensive rothe Färbung, die allmählich in eine grüne übergeht. Pikrinsäure fällt die Salze in grünlich gelben Krystallen aus. Das salzsaure Salz entspricht der Formel: $C_{49}H_{63}N_5O_{14}\,2\,HCl$. — Das Gelseminin ist amorph, farblos, wird aber auf Zusatz von Säuren hellgelb. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die Salze sind amorph, gelblich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schwefelsäure giebt eine gelbliche, Salpetersäure eine grüne Färbung. Schwefelsäure und Braunstein erzeugen eine violette Färbung, die in eine bläuliche übergeht, Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine rothviolette, die in grün übergeht. Mit Ceriumoxyd und Schwefelsäure wird es ebenso wie das Gelsemin roth. Starke Salzsäure giebt keine Reaction. Das Platinchloriddoppelsalz entspricht der Formel $C_{42}H_{47}N_3HClPtCl_4$. — Die Ergebnisse der pharmakologischen Versuche deuten auf keine therapeutische Anwendung des Gelsemins oder Gelseminins hin. Der Auszug der Gelsemiumwurzeln ist bis jetzt gegen Intermittens und gewisse Neuralgiearten, sowie in der

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 1084. 2) Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 1892, 31. 49.

Augenpraxis gebraucht worden. Ueber die innere Anwendung bei den genannten Krankheiten kann der Verf. nur das Urtheil aussprechen, dass die Alkaloïde keine antipyretische Wirkung besitzen. Die Reizwirkung, sowie das späte Eintreten der Pupillenerweiterung scheint einer Anwendung in der Augenpraxis entgegenzustehen.

Die Alkaloïde von Gelsemium sempervirens hat auch L. Spiegel [1]) untersucht. Er ging von einem ihm von Trommsdorff als *„Gelseminin"* gelieferten Präparate aus. Die freie Base in krystallisirtem Zustande zu erhalten gelang ihm nicht. Er erhielt stets amorphe Fällungen, welche nach dem Trocknen bei etwa 105° sinterten und gegen 120° schmolzen. Gut dagegen krystallisiren das Chlorhydrat, Bromhydrat und das Nitrat. Die Analysen lassen vorläufig die Wahl zwischen den Formeln $C_{24}H_{28}N_2O_4$ und $C_{22}H_{26}N_2O_3$. Im Uebrigen ist die Base einsäurig, sie enthält weder Methoxyl-, noch Aldehyd-, noch Carboxylgruppen, mit Jodmethyl gibt sie eine entsprechende Ammoniumverbindung; sie ist daher als tertiäre Base anzusehen. Von Kaliumpermanganat wird das Gelseminin sehr leicht angegriffen; neben amorphen, gefärbten Producten entsteht eine bisher nicht näher untersuchte, farblose Säure.

Leberthranalkaloïde. J. Bouillot [2]) macht Mittheilungen von Untersuchungen der Dorschlebern, aus denen hervorgeht, dass die Alkaloïde nicht etwa Producte irgend einer Gährung sind, sondern im normalen Gewebe der Leber gebildet werden und sich demgemäss auch in der Galle finden. Das Gemisch der Alkaloïde nennt Bouillot jetzt „Pangaduin"; es ist eine krystallinische, in 80grädigem Alkohol, Glycerinwasser etc. lösliche, Masse. Verf. empfiehlt das Mittel von neuem gegen alle auf Ernährungsschwäche basirenden Leiden, Gicht, Rheumatismus, Diabetes, Neurasthenie, Schwäche etc. Es regt die allgemeine Ernährung an und macht den Körper widerstandsfähiger.

Ueber die *Alkaloïde der Samen von Lupinus albus;* von A. Soldaini [3]). Verfasser isolirte aus den Samen von Lupinus albus 2 Alkaloïde, ein flüssiges und ein krystallisirtes, die beide der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ entsprechen. Zur Darstellung derselben wurde, wie folgt, verfahren. Das Mehl der erwähnten Samen wurde unter gutem Umrühren mit der fünffachen Menge Wassers erhitzt, der Pressrückstand nochmals mit der Hälfte Wasser behandelt und die vereinigten Decocte nach dem Eindunsten zur Extractdicke unter Zusatz von Aetzkalk in ein trocknes Pulver verwandelt. Dasselbe wird nunmehr 10 Mal mit Petroläther vom Siedepunct 85—100° ausgezogen und der Petrolätherlösung das Alkaloïdgemisch mit 4—5 %iger Salzsäure entzogen. Durch Alkalisiren der Chlorhydratlösung mit Potasche und Ausäthern

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, 1054. 2) Compt. rend. 1893, CXVI, 439. 3) Arch. d. Pharm. 1893, 321.

lassen sich nun die freien Alkaloïde gewinnen. Die Rückstände der letzten Aetherausschüttelungen erstarren, wenn sie vor Licht geschützt im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt werden, zu einer gelben, krystallinischen Masse, während die Rückstände der ersten Aetherausschüttelungen erst auf Zusatz eines Krystalles und zwar auch nur unvollständig krystallisiren. Durch Abpressen der Krystalle zwischen Fliesspapier wurde das feste Alkaloïd in farblosen, bei 99° schmelzenden Gebilden erhalten. Durch Aether wurde dem Fliesspapier das Oel entzogen und der ölige Aetherrückstand durch Hineinbringen eines Krystalles abermals zum Krystallisiren gebracht. Auf diese Weise konnten niedriger schmelzende Fractionen erhalten werden, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther (Sdp. 45—70°) sich reinigen liessen. Diejenigen Antheile des Alkaloïdgemisches, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren, bestanden aus dem flüssigen Alkaloïd. — Bezüglich der Eigenschaften dieser beiden Alkaloïde sei erwähnt, dass die krystallinische Modification farblose, monokline, intensiv bitter schmeckende Krystalle darstellt, die leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, weniger löslich in Petroleumbenzin und Benzol, von stark alkalischer Reaction und einem spermaartigen Geruch sind. Mit den allgemeinen Alkaloïd-Reagentien gab das bei 99° schmelzende Alkaloïd nachfolgende Reactionen. Phosphormolybdänsäure erzeugt einen gelben, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag; Jodjodkalium rothbraune Fällung; Mayersches Reagens weissen Niederschlag, der sich in blassgelbe Wärzchen sondert; Dragendorffs Reagens nur in conc. Lösung einen gelben oder pomeranzengelben Niederschlag; Phosphorwolframsäure weisse Fällung; jodhaltige Jodwasserstoffsäure kastanienrothen, bald schwarz werdenden Niederschlag; conc. Schwefelsäure und Kaliumdichromat färben grün; Fröhdes Reagens beim Erwärmen eine vorübergehende Rothfärbung; Kaliumcadmiumjodid weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Bromwasser einen schweren, pomeranzengelben Niederschlag. — Das flüssige Alkaloïd, welches selbst nach monatelangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure keine Spuren von Krystallen zeigte, ins Chlorhydrat verwandelt, liefert nach der Behandlung des letzteren mit Kalk und Aether ein Oel, welches andere Eigenschaften besitzt als das Ausgangsproduct, indem es nämlich beim Einbringen einer Spur des krystallinischen Alkaloïdes schöne fächerförmige leider aber zerfliessliche Krystalle bildet (sog. zerfliessliches Alkaloïd). Sowohl die acidimetrischen Bestimmungen, als auch die Elementaranalyse sowie die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult bestätigen sowohl bei dem flüssigen wie dem krystallinischen und dem zerfliesslichen Alkaloïd die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$. In optischer Beziehung erweisen sich das flüssige und das zerfliessliche Alkaloïd als rechtsdrehend, das krystallinische als inactiv. Von Salzen stellte Soldaini nachfolgende dar. Das Chlorhydrat des krystall. Alkaloïdes schmilzt bei 105—106°, zerfliesst rasch an der Luft,

krystallisirt dann bisweilen wieder, um sich schliesslich in einen Sirup zu verwandeln. In Alkohol ist es leicht löslich und lässt sich aus dieser Lösung durch Aether krystallinisch ausfällen. Das Chlorhydrat des flüssigen Alkaloïdes besitzt den Schmelzpunct 132—133°, bildet gut ausgebildete, prismatische Krystalle, die beständiger sind als das Chlorhydrat des krystallisirten Alkaloïdes. Beide Chlorhydrate entsprechen der Formel $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$. Die Jodhydrate des krystallinischen, des flüssigen, sowie des zerfliesslichen Alkaloïdes haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O.HJ$. Sie stellen alle drei gut krystallisirende Verbindungen dar, von denen das vom flüssigen Alkaloïd erhaltene Jodhydrat bei 181—182°, das vom zerfliesslichen Alkaloïd bei 184—185° schmilzt, während dasjenige vom krystallinischen Alkaloïde grösstentheils bei 171—172°, vollständig aber erst bei 179—180° schmilzt. Das Platindoppelsalz des krystallinischen Alkaloïdes bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, orangerothe Krystalle, zeigt keinen bestimmten Schmelzpunct und entspricht der Formel $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, das Doppelsalz des flüssigen Alkaloïdes, aus Wasser in kleinen Warzen oder in pomeranzengelben Nadeln sich abscheidend, besitzt die Zusammensetzung $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Das Golddoppelsalz des krystallinischen Alkaloïdes, dargestellt aus reinem Chlorhydrat durch vorsichtigen Zusatz von Goldchlorid, bildet ein gelbes Pulver vom Schmelzpunct 182—183° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Der gleichen Formel entspricht auch das bei 199° schmelzende Goldsalz des flüssigen Alkaloïdes. Ein Sulfocyanat von der Formel $C_{15}H_{24}N_2O.HCNS + H_2O$ liefert sowohl das krystallinische wie das flüssige Alkaloïd. Die monoklinen, farblosen Krystalle des ersteren Alkaloïdes schmelzen bei 123—124°, die Krystalle des letzteren bei 183—184°. Von weiteren Salzen wurden noch dargestellt ein saures Sulfat, ein Pikrat, ein Oxalat und ein Tartrat. Durch Erhitzen mit Jodmethyl im eingeschlossenen Rohr bei 110—120° lässt sich sowohl aus dem flüssigen wie aus dem krystallinischen Alkaloïd ein Jodmethylat darstellen. Ersteres bildet bei 232—233° schmelzende Krystalle, letzteres Krystalle vom Schmelzpunct 237—238°. Durch Einwirkung von Brom auf die essigsauren Lösungen der Alkaloïde werden Bromverbindungen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2OBr_3$ gebildet, von denen diejenige des krystallisirten Alkaloïdes bei 123—124°, die des flüssigen bei 134° schmolz.

In einer zweiten Abhandlung berichtet Soldaini[1]) über Untersuchungen, die er behufs Erforschung der Constitution mit dem zerfliesslichen Alkaloïd von *Lupinus albus* angestellt hat. Zunächst prüfte er die Einwirkung von Alkali auf das Alkaloïd. Wird das Chlorhydrat nach dem Mischen mit der doppelten Menge frisch geschmolzenen und gepulverten Aetzkalis aus einer Retorte destillirt und zwar bei einer Temperatur von 150—180°,

---

1) Arch. d. Pharm. 1893, 481.

so geht ein flüssiges Destillat über, welches ein bei 120° schmelzendes Chlorhydrat sowie ein Golddoppelsalz von der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}N_2.HCl.AuCl_3$ ergab. Die Einwirkung des Kalis scheint sonach vermuthlich in einer Dehydration unter Bildung eines überdestillirenden Alkaloïdes zu erfolgen, während allerdings eine Untersuchung des Retortenrückstandes lehrt, dass das Alkali noch stärker einzuwirken scheint unter Zustandekommen verschiedener Producte, von denen hier nur ein Alkaloïd genannt sein möge, das ein Golddoppelsalz mit höherem Goldgehalte liefert als der des überdestillirenden Alkaloïdes beträgt. Findet die Kalischmelze bei etwas höherer Temperatur statt, so entstehen neben Ammoniak brennbare Kohlenwasserstoffe sowie ein Alkaloïd, welches vielleicht ein Dimethylpyridin, möglicherweise auch ein Pyrrol ist. Zu einem Product mit Pyrrolreaction führte auch die trockene Destillation des trocknen Chlorhydrats mit Natronkalk. Gleichfalls eine Dehydratisirung des Alkaloïdes hatte das Eindampfen des Chlorhydrates mit conc. Salzsäure (1,79 spec. Gew.) sowie Erhitzen der chlorwasserstoffsauren Lösung im zugeschlossenen Rohre bei 140—150° zur Folge. Im ersteren Falle wurde das Platinsalz analysirt (das bei 130° getrocknete Salz entspricht der Formel $C_{15}H_{22}N_2H_2PtCl_6$), dargestellt wurden ferner noch das bei 154—155° schmelzende Chlorhydrat sowie das Golddoppelsalz vom Schmelzpuncte 193—194°, im zweiten Falle bestätigte die Analyse des Goldsalzes ($C_{15}H_{22}N_2.HCl.AuCl_3$), dass auch bei höherer Temperatur im eingeschlossenen Rohre die Salzsäure nur wasserabspaltend auf das Alkaloïd einwirkt. Zu einem Producte, welches mit dem bei der Einwirkung der Salzsäure erhaltenen identisch ist, führte auch die Behandlung des getrockneten Chlorhydrates mit Phosphorsäureanhydrid im geschlossenen Rohre bei 175—185°, jedoch scheint diese Reaction nicht so glatt wie bei Salzsäure, sondern vielleicht noch in anderem Sinne zu verlaufen. Zur Ausführung dieses Versuches wurde der Rohrinhalt nach dem Aufnehmen in Wasser und Alkalisiren mit Aether geschüttelt und das hierbei resultirende ölige Product ins Golddoppelsalz übergeführt und als solches analysirt. Lässt man Brom in essigsaurer Lösung auf das Alkaloid einwirken, so entstehen, wie die Analysen darthun, nicht immer Producte von gleicher Zusammensetzung. Als beste Bedingungen für die Bildung der Bromverbindung giebt Verfasser folgende an: „3,25 g des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Alkaloïdes werden in 10 cc Eisessig gelöst und zu der auf 13° abgekühlten Lösung eine Lösung von 4,2 g Brom in 7—8 cc Eisessig gegeben. Der hierbei abgeschiedene orangerothe Niederschlag wird nun mit Aether gewaschen und aus 96—97 %igem Alkohol umkrystallirt. Der Schmelzpunct dieser Krystalle (124—135°) schwankt, je nachdem man aus mehr oder minder concentrirtem Alkohol umkrystallisirt. Frisch aus Essigsäure gefällt und mit Aether gewaschen, beginnt der Niederschlag schon bei 100° zu schmelzen, nach gutem Auswaschen über Schwefelsäure getrocknet, zeigt er meist

den Schmelzpunct 134—135°. Kocht man die Bromverbindung bis zum Gelöstwerden mit 92 %igem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten zunächst weisse, seidenglänzende Nadeln aus der alkoholischen Lösung aus. Dunstet man alsdann ein, so bräunt sich die Flüssigkeit, entwickelt Bromwasserstoff und giebt beim Erkalten der eingeengten alkoholischen Lösung bei 220° schmelzende Krystalle. Sind auf diese Weise verschiedene Fractionen jener Krystalle abgesondert, so hinterbleibt noch eine schwarzbraune Flüssigkeit, die das Bromhydrat einer anderen Base enthält. Was nun zunächst die aus der alkoholischen Lösung beim Einengen erhaltenen Krystalle betrifft, so gaben sie bei der Elementaranalyse wenig übereinstimmende Werte, schwankend zwischen den für die Formeln $C_8H_{13}NO.HBr$ und $C_9H_{15}NO.HBr$ berechneten. Von diesem beschriebenen Bromhydrate verschieden ist das oben erwähnte, in Lösung bleibende Bromhydrat. Dasselbe giebt nämlich, wenn seine Lösung mit concentrirter Kalilauge versetzt wird, eine Base von pyridinartigem Geruch. Das Chlorhydrat dieser Base zeigt sehr bitteren Geschmack, das Platindoppelsalz entspricht der Formel $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4 + 4^1/_2H_2O$ und stimmt mit dem Chloroplatinat einer Base (C_7H_9NO) (Oxylutidin?) überein. Wird bei der Darstellung der Bromverbindung (Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung) mit Eis gekühlt, so bildet sich ein harzartiger Körper, der schon bei 80° unter Zersetzung schmilzt, dessen Schmelzpunct sich jedoch bei Luftzutritt unter Uebergang in eine Tribromverbindung erhöht. Eine Reinigung des bei 220° schmelzenden Bromhydrates lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von 92—95 % erzielen. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen bei 224—225° und entsprechen der Formel $C_8H_{13}NO.HBr$. Zu einem Reductionsproducte des Alkaloïdes, dessen Zusammensetzung allerdings noch fraglich bleiben musste, gelangte Soldaini, indem er das in absolutem Alkohol gelöste Alkaloïd mit metallischem Natrium behandelte und das hierbei resultirende Reactionsproduct nach Ueberführung in ein Golddoppelsalz als solches analysirte. Zum Schluss führt Verfasser eine Reihe von meist negativ verlaufenden Reactionen an, aus denen zu ersehen ist, dass dem Alkaloïd reducirende Eigenschaften nicht zukommen und dass es weder keton- noch aldehydartiger Natur ist.

Muawinum hydrobromicum ist von H. Jacobsohn[1]) zum Gegenstande einer eingehenden chemischen und pharmakologischen Prüfung gemacht worden. Es ist ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Alkaloïdsalz, das aber wie das Erythrophleïn nebenbei den Charakter eines Glykosides besitzt. Zum Nachweise des Muawins kann das Vanadinschwefelsäurebihydrat dienen, das zuerst eine intensiv dunkelgrüne Färbung giebt, welche vom Rande aus in ein schönes Dunkelblau übergeht. Später verwandelt sich das Blau von der Mitte aus, und zwar immer in Sectoren,

1) Inaugur.-Dissert. Dorpat 1892.

in Gelb. Wasserzusatz ändert nichts, blasst aber die Farben ab. Das Muawinum hydrobromicum eignet sich zu subcutanen Injectionen, da es an der Applicationsstelle weder Schwellung noch Entzündung verursacht. Qualitativ wirkt es wie Digitalin; die Beeinflussung der Herzthätigkeit ist jedoch eine schnell vorübergehende, ein Umstand, in Folge dessen das Muawin wenig Aussicht auf practische Verwerthung am Krankenbette hat. Vermuthlich ist die grosse Löslichkeit des Präparates der Grund für die kurze Dauer der Wirkung.

Papaveraceenalkaloïde. Unter diesem Titel veröffentlicht E. Schmidt[1]) eine Zusammenfassung der von ihm, G. Koenig und W. Tietz über diesen Gegenstand ausgeführten Arbeiten. Danach sind in den bisher untersuchten Papaveraceen folgende Basen enthalten: Chelidonium majus (Wurzel): Chelidonin $C_{20}H_{19}NO_5$, α-Homochelidonin $C_{21}H_{21}NO_5$, β-Homochelidonin $C_{21}H_{21}NO_5$, Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4$, Protopin $C_{20}H_{17}NO_5$, Sanguinarin $C_{20}H_{15}NO_4$. Stylophoron diaphyllum (Wurzel): Chelidonin $C_{20}H_{19}NO_5$, Protopin $C_{20}H_{17}NO_5$. Sanguinaria canadensis (Wurzel): Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4$, Sanguinarin $C_{20}H_{15}NO_4$, β-Homochelidonin $C_{21}H_{21}NO_5$, γ-Homochelidonin $C_{21}H_{21}NO_5$, Protopin $C_{20}H_{17}NO_5$. Eschscholtzia californica (Wurzel und Kraut): Protopin $C_{20}H_{17}NO_5$. Ob Eschscholtzia californica Morphin enthält, muss als mindestens zweifelhaft gelten, da es bisher nicht gelungen ist, aus dieser Pflanze Morphin abzuscheiden. — Bei einer von H. Meyer u. R. v. Engel ausgeführten pharmakologischen Prüfung aller dieser vorerwähnten Papaveraceenalkaloïde ergab sich, dass das Chelidonin von den neuen Pavaveraceealkaloïden sich am besten als Analepticum bei Magen- und Darmschmerzen empfehlen dürfte sowie dass die Giftigkeit von Chelidonium majus nicht dem Chelerythrin zuzuschreiben, sondern vermuthlich auf einen in dem Milchsafte vorkommenden harzartigen Körper zurückzuführen ist. Aus der Abhandlung wird noch Folgendes mitgetheilt. Zur Gewinnung der in der Wurzel von Sanguinaria canadensis enthaltenen Alkaloïde schlugen Koenig und Tietz den nachfolgenden Weg ein: Die grob gemahlene Wurzel wurde wiederholt mit essigsäurehaltigem Alkohol in der Kälte behandelt und das aus diesen Auszügen nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnene rothbraune Extract unter starkem Umrühren in heisses Wasser gegossen, wodurch ein harzartiger Körper in der tief rothbraun gefärbten Flüssigkeit zur Abscheidung gelangte. Auf Zusatz von Ammoniak zu der genannten rothbraunen Flüssigkeit entstand ein violetter Niederschlag, der durch Lösen in essigsäurehaltigem Wasser und Fällen mit Ammoniak von harzartigen Beimengungen befreit werden konnte. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen resultirte das Rohalkaloïd nach dem Trocknen als ein Körper von hellvioletter Farbe. Die jedesmaligen ammoniaka-

1) Arch. d. Pharm. 1893, 136.

lischen Filtrate (F.) wurden gesondert auf Alkaloïde verarbeitet. Durch 20—30maliges Auskochen der Rohalkaloïde mit Aether gelang es dieselben bis auf beigemengtes Harz so ziemlich in Lösung zu bringen. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde alsdann mit Alkohol erwärmt, wodurch neben einer dunkelbraunen Lösung ein weisser krystallinischer Niederschlag resultirte, der nach sehr mühevoller fractionirter Krystallisation mit Essigäther als wesentlichen Bestandtheil das Chelerythrin ergab. Das neben dem Chelerythrin in dem weissen krystallinischen Niederschlage vorhandene Sanguinarin musste auf Grund der verschiedenen Löslichkeit dieser Alkaloïde in Essigäther (Chelerythrin ist schwerer löslich als Sanguinarin) getrennt werden. Wurde nun die rothbraun gefärbte alkoholische Lösung des Aetherrückstandes der freiwilligen Verdunstung überlassen, so ergab sich ein dicker Krystallbrei, aus dem sich das Protopin durch Auskochen mit Wasser entfernen liess; der in Wasser hierbei unlösliche Antheil ergab nach dem Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und häufiges Umkrystallisiren der so erhaltenen Fällung aus Essigäther in der Hauptsache Sanguinarin neben Chelerythrin. Um das in die oben genannte wässrige Lösung eingegangene Protopin zu isoliren, wurde dieselbe mit Ammoniak versetzt und der so gewonnene Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt. Aus dem bei wiederholtem Auskochen der Rohalkaloïde mit Aether verbleibenden Harzrückstand lässt sich noch nach dem Lösen desselben in Amylalkohol und häufiges Ausschütteln dieser Lösung mit heissem salzsäurehaltigem Wasser Sanguinarin und Protopin gewinnen. Die oben genannten ammoniakalischen Filtrate (F.) dienten nun zur weiteren Verarbeitung auf β- und γ-Homochelidonin. Zu diesem Zwecke wurden dieselben eingedunstet und nach Zusatz von etwas Ammoniak so lange mit Chloroform ausgeschüttelt, bis letzteres keine Alkaloïdreactionen mehr zeigte. Die nach dem Abdunsten des Chloroforms sich ergebende flüssige Masse wurde in Essigäther wieder gelöst und diese Lösung einige Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit schieden sich neben grossen, fast farblosen Krystallen (γ-Homochelidonin) büschelförmig angeordnete Nadeln (β-Homochelidonin) ab, die theils durch Auslesen, theils durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Essigäther von einander getrennt wurden. — Das *Chelerythrin,* welches die Hauptmenge der Sanguinariabasen ausmacht, entspricht der Formel $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$ und ist charakterisirt durch seine eigelbgefärbten Salze. Das aus Essigäther wiederholt umkrystallisirte Chelerythrin bildet farblose, rhomboëdrische Krystalle vom Schmelzpunct 203°, ist löslich in Chloroform und schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigäther. Der Krystallalkohol, den das krystallisirte Chelerythrin als ein Molekül enthält, ist fest gebunden, entweicht nicht beim Erhitzen auf 150°, lässt sich aber, wenn man die Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser der Destillation unterwirft, im Destillate leicht mit Hülfe der Jodoformreaction nachweisen.

Gegen Alkaloïdreagentien zeigt das Chelerythrin nachfolgendes Verhalten: „Concentrirte Schwefelsäure, sowie Erdmann's Reagens geben gelbe Färbungen, concentrirte Salpetersäure erzeugt anfangs eine hochgelbe, in dunkles Gelbbraun übergehende Färbung, Fröhdes Reagens färbt erst gelb, dann dunkelviolettgrün, chlorophyllgrün und schliesslich schmutzig gelb, während Vanadinschwefelsäure erst eine violettrothe, allmählich braunrothe Farbe hervorruft.“ Bei einer Bestimmung der Methoxylgruppen nach Angaben von Zeisel ergaben sich Werthe, wonach das Chelerythrin als Dimethyläther der Verbindung $C_{19}H_{13}NO_4$ anzusehen sein dürfte. Von Salzen wurden dargestellt das salzsaure Chelerythrin, intensiv eigelb gefärbte Nadeln, die aus Wasser mit 5 Molekülen, aus Alkohol mit nur 4 Molekülen Wasser krystallisiren, ferner das in braunen glänzenden Nadeln krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz $C_{21}H_{17}NO_4HJ$; das Platindoppelsalz $(C_{21}H_{17}NO_4.HCl)_2PtCl_4$ bildet feine goldgelbe Nadeln, während das Golddoppelsalz $(C_{21}H_{17}.NO_4HCl)+AuCl_3$ braune glänzende Krystalle vom Schmelzpunct 233° darstellt. — Für das *Sanguinarin*, welches sich in der Sanguinariawurzel in viel geringerer Menge als das Chelerythrin vorfindet und welches durch die blutrothe Färbung seiner Salze charakterisirt ist, ermittelten Koenig und Tietz die Formel $C_{20}H_{15}NO_4+H_2O$. Aus Essigäther umkrystallisirt, bildet die Base weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln vom Schmelzpunct 213°. Concentrirte Schwefelsäure löst es dunkelrothgelb, conc. Salpetersäure mit braungelber Farbe, Erdmanns Reagens färbt erst orangeroth, später scharlachroth, Fröhdes Reagens karminroth, dann rothgelb, schliesslich schmutzig braun, während Vanadinschwefelsäure zunächst eine schön dunkelgrüne Färbung, die schliesslich in braun übergeht, erzeugt. Nach einer Methoxylbestimmung scheint das Sanguinarin der Monomethyläther von der Verbindung $C_{19}H_{13}NO_4$ zu sein. Von Salzen wurden dargestellt das salzsaure Sanguinarin $C_{20}H_{15}NO_4.HCl+2H_2O$, prächtig roth gefärbte Nadeln bildend beim Auskrystallisiren aus wässriger Lösung, ein derbes, ziegelrothes Salz von oben angeführter Formel beim Umkrystallisiren aus Alkohol liefernd; ferner das salpetersaure Salz $C_{20}H_{15}NO_4.HNO_3+H_2O$ sowie das Platindoppelsalz und das Sanguinaringoldchlorid. Das Platinsalz bildet ein schön gelbes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $(C_{20}H_{15}NO_4.HCl)_2PtCl_4$, das Goldsalz einen braunrothen, flockigen Niederschlag von der Formel $C_{20}H_{15}NO_4.HCl+AuCl_3$. — Für das *γ-Homochelidonin* fanden Tietz und König die von Selle aufgestellte Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ bestätigt. Den Schmelzpunct der lufttrockenen Base fanden sie bei 159—160°, den der getrockneten bei 169°. Gegenüber den Alkaloïdreagentien zeigte die Base genau dasselbe Verhalten wie das von Selle aus der Chelidoniumwurzel isolirte γ-Homochelidonin. Das Platindoppelsalz $(C_{21}H_{21}NO_5.HCl)_2PtCl_4$ stellt einen hellgelben, amorphen Körper dar, während das Goldsalz $(C_{21}H_{21}.NO_5.HCl+AuCl_3)$ einen amorphen gelbrothen Niederschlag bildet. Bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab

sich die Base als der Dimethyläther der Verbindung $C_{19}H_{17}.NO_5$. Dass das γ-Homochelidonin überdies den Charakter einer tertiären Base besitzt, folgt aus seinem Verhalten gegen Methyljodid, mit dem es eine in blassgelben Prismen krystallisirende Methyljodidverbindung giebt. — Das neben dem γ-Homochelidonin allerdings nur in geringer Menge sich vorfindende *β-Homochelidonin* schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Essigäther bei 159°. Es zeigt in seinem Verhalten gegen Alkaloïdreagentien vollkommene Uebereinstimmung mit der von Selle aus der Chelidoniumwurzel isolirten Base gleichen Namens. — Um schliesslich das *Protopin* analysenrein zu erhalten, wurde das Rohprotopin entweder in das schwer lösliche salzsaure oder in das schwefelsaure Salz verwandelt, nach Reinigung der betreffenden Salze die Base mit Ammoniak abgeschieden und dann aus einem Gemisch von viel Chloroform und wenig Alkohol und Essigäther umkrystallisirt. Das entweder in weissen, warzenförmigen Gebilden oder in farblosen monoklinen Krystallen resultirende Protopin schmilzt bei 207°, entspricht der Formel $C_{20}H_{17}NO_5$, besitzt keine Methoxylgruppen, liefert ein Platindoppelsalz von der Formel $(C_{20}H_{17}.NO_5.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ sowie ein Golddoppelsalz gemäss der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}.NO_5.HCl + AuCl_3 + H_2O$. — Im Anschluss an diese aus der Sanguinariawurzel isolirten Alkaloïde giebt G. Koenig noch einige Mittheilungen über das aus Chelidonium majus dargestellte Protopin. Das dem Verfasser von der Firma Merck in Darmstadt übermittelte Rohmaterial wurde mit Hülfe des schwefelsauren Salzes gereinigt und lieferte ein Product, das in allen seinen Eigenschaften sowie in den Eigenschaften seiner Salze mit dem aus der Sanguinariawurzel dargestellten Protopin bez. dessen Salzen übereinstimmte. — Eine weitere Untersuchung über das Chelerythrin der Wurzel von Chelidonium majus liefert gleichfalls G. Koenig. Als Ausgangsmaterial diente dem Verfasser ein von der Firma Merck geliefertes graugelbes Pulver, das als Nebenproduct bei der Darstellung von Chelidonium-Basen erhalten worden war. Bezüglich der Reinigung dieses Chelerythrins sei der Kürze halber auf den betreffenden Theil der Originalarbeit verwiesen. Die Analysen der Base sowie ihrer Salze bestätigen vollkommen die Identität des in der Sanguinariawurzel vorkommenden Chelerythrins mit dem aus Chelidonium isolirten.

Chelidonium-Alkaloïde. Ueber das bereits im Jahresber. 1892, 527 erwähnte *Chelidoxanthin* aus Chelidonium majus bringt N. Orlow [1]) neue Mittheilungen. Getrocknete Pflanzen enthalten wenig oder gar kein Chelidoxanthin. Um letzteres aus denselben zu erhalten, muss man bestimmte Lösungsmittel anwenden. Die käufliche Droge wurde bei Zimmertemperatur mit schwacher Salzsäure macerirt; der ausgepresste Auszug wurde filtrirt und durch eine wässerige Pikrinsäurelösung präcipitirt. Dabei war der Niederschlag nicht so reichlich wie bei Auszügen frischer

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 325.

Pflanzen und die Farbe desselben nicht rein gelb, sondern bräunlich- oder schmutziggelb. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Tanninlösung einen röthlichen Niederschlag, aus dem nach dem Eintrocknen mit $Pb(OH)_2$ Chelerythrin abgeschieden und in Form des nicht zerfliessenden oxalsauren Salzes gewonnen wurde. Der durch Pikrinsäure erhaltene Niederschlag wurde nach zwei verschiedenen Methoden weiter bearbeitet: Das Pikrat wurde zunächst mit Spiritus digerirt, wobei der letztere eine gelbe Färbung annahm, während eine braune Masse ungelöst zurückblieb. Die Spirituslösung gab mit Ammoniaklösung einen Niederschlag von reingelber Farbe, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden konnte und seinen Eigenschaften nach dem Probst'schen Chelidoxanthin am nächsten kam. — Das Pikrat wurde ferner mit Ammoniaklösung digerirt und die erhaltene dunkele Masse mit Salzsäure gewaschen und mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten des letzteren entstand ein Bodensatz von gelbem Chelidoxanthin, dessen Lösung durch Tanninlösung getrübt wird. Besondere charakteristische Reactionen, ausser der von Probst beschriebenen, wurden nicht beobachtet. — Ausserdem ist es dem Verfasser gelungen, ein krystallinisches Alkaloïd aus Chelidonium, das *Chelidysin*, darzustellen, welches sich durch leichte Löslichkeit in Wasser charakterisirt. Käufliches trockenes Kraut wurde durch mit Oxalsäure angesäuertes Wasser ausgezogen, der erhaltene Auszug durch Pikrinsäure gefällt und das Filtrat mit Chlornatrium in Substanz gesättigt. Schwacher Spiritus extrahirte aus dem erhaltenen umfangreichen, braunen Niederschlag das Alkaloïd, welches einen Niederschlag mit Tannin, nicht aber mit Pikrinsäure gab. Darauf wurde der Niederschlag mit Wasser bearbeitet und die filtrirte Lösung mit Calciumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei kein Niederschlag entstand. Pikrinsäure erzeugte ebenfalls in dieser alkalisch reagirenden Flüssigkeit keinen Niederschlag. Dann wurde das alkalische Filtrat durch Tannin ausgefällt, der gewaschene Niederschlag mit frisch präcipitirtem und sorgfältig gewaschenem kohlensauren Blei gemischt und der Brei bei einer Temperatur von 40—45° C. getrocknet. Bei darauf folgender Behandlung der trockenen Mischung mit Wasser oder Spiritus und beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit wurden farblose, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Schuppen erhalten; die Chlorverbindung krystallisirt in sternartig gruppirten Nadeln. Das Alkaloïd giebt Niederschläge mit den meisten Alkaloïdreagentien. Das Chlorhydrat ist farblos und zerfliesst nicht.

Behufs *Darstellung des Chelidoxanthins* wird nach einer weiteren Mittheilung von N. Orlow [1]) der im sauren Auszuge von Chelidonium majus durch Pikrinsäure erhaltene Niederschlag mit Wasser oder verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der Pikrinsäure mit Ammoniaklösung erwärmt. Der Rückstand wird darauf mit schwacher Salzsäure erwärmt, die

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893. 689.

Lösung durch Jodkalium niedergeschlagen, das Gefällte mit Wasser, schwacher Ammonlösung und Aether gewaschen und aus kochendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Chelidoxanthin stellt ein dunkelgelbes Pulver oder braune Krystalle von bitterem Geschmacke dar. Es löst sich in Alkohol und schwachen Säuren, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und ist unlöslich in Aether. Es enthält Stickstoff und verhält sich alkaloïdartig. In starker Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; bei Verdünnung dieser Lösung mit Wasser scheidet sich ein braunes Gemisch von zwei in Alkohol verschieden löslichen Körpern ab. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässerige Chelidoxanthinlösung roth, durch Jodkalium wird es daraus gefällt, wobei der Niederschlag kein Jod enthält. Schwefelblei schlägt in statu nascendi das C. nieder. Es reducirt weder vor noch nach dem Kochen mit Säuren Jodsäure; die Trommer'sche Probe fällt negativ aus, es ist folglich kein Glykosid. Zum Unterschiede von Chelidonin und Chelerythrin wird es durch neutrales Kaliumchromat nicht gefällt; erst nach Hinzufügung von Säuren und Kaliumdichromat entsteht ein Niederschlag. Bezüglich der übrigen zahlreichen Reactionen muss auf das Original verwiesen werden. — Das in geringerer Menge in Chelidonium enthaltene Alkaloïd Chelidysin stellte Verfasser ausser nach der oben angegebenen Methode auf verschiedenem Wege dar, u. A. auch, indem er die alkalisch gemachten und filtrirten Auszüge durch Tannin oder durch ein Gemisch von Salpeter- oder Phosphormolybdänsäure fällte. Beim Zersetzen der Niederschläge durch $PbCO_3$ oder $CaCO_3$ und Reinigen des Chlorhydrates des in Wasser löslichen Alkaloïds durch Umkrystallisiren, erhielt Verfasser Präparate, welche kein Blei, Amoniak, Kalium und Calcium enthielten und beim Erhitzen verkohlten.

Codeïn. Eine von W. Göhlich auf Veranlassung von E. Schmidt[1]) ausgeführte Untersuchung bezweckt zunächst die Richtigstellung der *Formeln der Codeïnsalze*, ferner das Studium der *Abkömmlinge des Codeïns*, speciell der Chlorocodide, sowie eine eingehende *Prüfung des amorphen Codeïns und des Pseudocodeïns.* Als Ausgangsmaterial für diese Arbeit diente ein von der Firma Knoll u. Co. in Ludwigshafen bezogenes, synthetisch dargestelltes Codeïn. Dasselbe schmolz in krystallwasserhaltigem Zustande bei 152—153°, in wasserfreiem bei 155°. Die Elementaranlayse bestätigte die für dieses Alkaloïd allgemein angenommene Formel $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. — Das Codeïnhydrobromid bildet sich beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung von Codeïn in Bromwasserstoffsäure, stellt feine weisse Nadeln dar und besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}.NO_3.HBr + 2H_2O$. Das Codeïnhydrojodid bildet lange seidenglänzende Nadeln, die aus einer alkoholischen Lösung mit Aether ausgefällt 1 Molekül Krystallwasser, aus Wasser umkrystallisirt 2 Moleküle Wasser

1) Arch. d. Pharm. 1893, 235.

enthalten. Codeïnsulfat $(C_{18}H_{21}.NO_3)_2H_2SO_4 + 5H_2O$ krystallisirt in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln, Codeïnchromat $(C_{18}H_{21}NO_3)H_2CrO_4. + 5H_2O$ in goldgelb gefärbten, glänzenden Nadeln; Codeïnacetat $C_{18}H_{21}.NO_3.CH_3COOH. + 2H_2O$, welches im Handel meist ein gelbliches oder schwach bräunliches Pulver darstellt, lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther in farblosen Krystallen erhalten. Wird eine alkoholische Lösung des Alkaloïdes mit einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure genau neutralisirt und dann das Ganze eingedunstet, so entsteht Codeïnsalicylat von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}.NO_3.C_7H_6O_3$. Das Golddoppelsalz $(C_{18}H_{21}.NO_3.HCl)AuCl_3$ bildet einen gelben flockigen Niederschlag, während das Platindoppelsalz $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2PtCl_4$ mit 4 resp. 6 Molekülen Wasser krystallisirt, je nachdem es aus concentrirter Lösung sich abscheidet, oder durch Verdunsten einer verdünnten Lösung über Schwefelsäure erhalten wird. Eine Doppelverbindung von salzsaurem Codeïn und Quecksilberchlorid wird erhalten, wenn man eine Lösung von Codeïn in verdünnter Salzsäure mit Quecksilberchlorid ausfällt und den entstandenen Niederschlag aus heissem Wasser oder wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Die Zusammensetzung dieses Quecksilbersalzes ist $(C_{18}H_{21}.NO_3HCl)_2.HgCl_2 + H_2O$. Zwei weitere Versuche, welche die Einwirkung von Aethylenchlorid und Aethylenbromid auf Codeïn zum Gegenstand hatten, zeigten, dass zwischen Aethylenchlorid und dem Alkaloïd keine Reaction stattfand, während 2 Moleküle Codeïn sich mit einem Molekül Aethylenbromid zu einer Verbindung vereinigen, aus welcher nach Ersatz der Bromatome durch Chlor sich ein Platindoppelsalz von der Formel $(C_{18}H_{21}NO_3)_2(C_2H_4)PtCl_6$ darstellen lässt. — Die beiden in der Litteratur als verschieden angenommenen Chlorocodide sind vollkommen identisch. Das von v. Gerichten beschriebene krystallinische Chlorocodid wird dargestellt, indem man auf eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Chloroform bei 100° getrocknetes Codeïn einwirken lässt, das Reactionsproduct nach 24stündigem Stehen in Wasser einträgt und die über dem Chloroform stehende Flüssigkeit nach der Trennung vom Chloroform mit Ammoniakversetzt. Der durch Ammoniak entstehende, beim Umrühren zu einem harzigen Klumpen sich zusammenballende Niederschlag stellt schon ziemlich reines Chlorocodid dar, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin am besten gereinigt werden kann. Auch aus der oben erwähnten Chloroformflüssigkeit lassen sich noch weitere Mengen des Chlorocodides gewinnen, wenn man den nach dem Abdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser löst, mit Ammoniak ausfällt und das abgeschiedene Harz mit Ligroin reinigt. Der Schmelzpunct des gereinigten Chlorocodides liegt bei 148°, die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{18}H_{20}Cl.NO_2$. Zur Bestätigung dieser Formel stellte Göhlich noch das Golddoppelsalz dar, indem er die salzsaure Lösung des Chlorocodides mit einem geringen Ueberschuss von Goldchlorid-

chlorwasserstoff versetzte. Die so erhaltene Doppelverbindung stellt einen gelben, flockigen, bei 171—172° schmelzenden Niederschlag von der Zusammensetzung ($C_{18}H_{20}ClNO_2 . HCl$)$AuCl_3$ dar. Dass in dem Chlorocodid das Chloratom sehr fest gebunden ist, lehrten verschiedene Versuche, welche Verfasser zu diesem Zwecke anstellte. Nur durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge im eingeschlossenen Rohre war eine Umsetzung des Chlorocodides wahrzunehmen. Es resultirte hierbei nämlich ein Reactionsproduct, das nach verschiedentlicher Reinigung mit Platinchlorid ein Doppelsalz lieferte, das mit dem Platinsalz des Apocodeïns sich identisch erwies. Es hatte somit die alkoholische Kalilauge das Chlorocodid unter Abspaltung von Salzsäure in das Apocodeïn $C_{18}H_{19}NO_2$ übergeführt. Um nun dieses von v. Gerichten beschriebene Chlorocodid mit dem zweiten in der Litteratur verzeichneten Chlorocodide zu vergleichen, stellte Göhlich das letztere nach den Angaben von Matthiesen und Wright dar, indem er auf Codeïn 12 Stunden lang 25 %ige Salzsäure in der Wärme einwirken liess und das aus Chlorocodid, Apomorphin und unverändertem Codeïn bestehende Reactionsproduct durch fractionirte Fällung mit Natriumbicarbonat, durch Umkrystallisiren aus Ligroin sowie durch Vermittelung eines Platindoppelsalzes von Codeïn und Apomorphin befreite, so dass schliesslich auch hier das Chlorocodid von demselben Schmelzp. 148°, den das von v. Gerichten beschriebene Product besitzt, allerdings nur in sehr geringer Menge erhalten wurde. Zur weiteren Identificirung führte Göhlich auch das nach der Methode von Matthiesen u. Wright erhaltene Chlorocodid in das bei 171—172° schmelzende Golddoppelsalz über. Dass auch in ihren sonstigen Eigenschaften diese beiden bisher in der Litteratur als verschieden aufgeführten Körper übereinstimmen, zeigte das gleiche Verhalten derselben gegen Schwefelsäure (farblos), Salpetersäure (gelb), Fröhdes Reagens (kalt gelblich grün, in der Wärme blau), Erdmanns Reagens (gelblich braun, beim Erwärmen röthlich), Vanadinschwefelsäure (gelb, beim Erwärmen blaugrün). Weitere Beweise, dass die Chlorocodide der verschiedenen Darsteller völlig identisch sind, erbrachte Verfasser, indem er zeigte, dass beide bei der Behandlung mit Wasser unter Druck das Codeïn regeneriren, während bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure in beiden Fällen Apomorphin gebildet wird. — Zu einem Sulphocodid d. h. einem Codeïn, in dem an Stelle einer Hydroxylgruppe eine Sulfonsäuregruppe getreten ist, gelangte Verfasser, wenn er nach der Vorschrift von Anderson auf zerriebenes Codeïn concentrirte Schwefelsäure während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken liess. Wird das Reactionsproduct in Wasser eingegossen und diese Lösung mit Natrium-carbonat versetzt, so scheiden sich amorphe grünlichweiss gefärbte Massen ab, während in dem Filtrat hiervon nach dem Einleiten von Kohlensäure und ruhigem Stehen sich weisse seidenglänzende Krystallnadeln absetzen. Sowohl diese Nadeln als auch der amorphe Niederschlag liessen sich durch Lösen in heissem Wasser

und nachheriges Stehenlassen analyserein gewinnen. Diese so gewonnene Verbindung, welche keinen Schmelzpunct zeigt und bei der Elementaranalyse die Formel $C_{18}H_{20}NO_2 . SO_3H$ ergab, zeigte ein ziemlich indifferentes Verhalten und lieferte weder ein Hydrochlorid noch ein Gold- oder Platindoppelsalz. Völlig verschieden von der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erwies sich diejenige von verdünnter Schwefelsäure auf Codeïn. Bereits Anderson und Armstrong hatten auf diese Weise das sog. amorphe Codeïn dargestellt. Zu demselben Resultate gelangte denn auch Göhlich und zwar fand dieser als günstigste Bedingung für die Bildung des sog. amorphen Codeïns, 2stündiges Erhitzen einer nicht zu grossen Menge von Codeïn mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser. Während nun Anderson und Armstrong diese bei 180° schmelzende Base nur in amorphem Zustande erhielten, gelang es Göhlich, auch dieselbe durch Lösen in Ligroin sowie Essigäther krystallinisch darzustellen. Die aus Ligroin umkrystallisirte Base ist von derselben Zusammensetzung wie das gewöhnliche Codeïn ($C_{18}H_{21}NO_3$) und auch wie dieses frei von Krystallwasser, während die Base aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt 1 Molekül Wasser enthält. Zur weiteren Charakterisirung dieses sogen. amorphen Codeïns stellte Verfasser eine Reihe von Salzen dar. Das chlorwasserstoffsaure „amorphe" Codeïn stimmte in seinem Krystallwassergehalte nicht auf die von Armstrong ermittelte Formel, in wasserfreiem Zustande zeigte es die Zusammensetzug $C_{18}H_{21} . NO_3 . HCl$. Aehnliche Beobachtungen konnte Göhlich bezüglich des Krystallwassergehaltes bei dem bromwasserstoffsauren Salze machen. Dasselbe stellt ungefärbte Nadeln dar und entspricht wasserfrei der Formel $C_{18}H_{21}NO_3HBr$. Wesentlich verschieden erweist sich in der Krystallform das Sulfat des „amorphen" Codeïns $(C_{18}H_{21} . NO_3) . H_2SO_4 + 2H_2O$ von demjenigen des gewöhnlichen Codeïns. Ersteres bildet viereckige Blättchen, letzteres büschelförmig gruppirte Nadeln (mit 5 Mol. Wasser). Für das einen orangegelben Niederschlag bildende Golddoppelsalz fand Verfasser die Formel $(C_{18}H_{21} . NO_3 . HCl)AuCl_3 + 3H_2O$, während das in feinen gelben Nadeln krystallisirende Platinsalz die Zusammensetzung $(C_{18}H_{21}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$ besitzt. Mit diesem als amorphes Codeïn bezeichneten Körper erwies sich nun, wie weitere Untersuchungen von Göhlich lehren, das von Merck bei der Darstellung von Apocodeïn als Nebenproduct erhaltene Pseudocodeïn völlig identisch. Der Schmelzpunct des getrockneten Pseudocodeïns liegt bei 180°, derselben Temperatur, bei der das amorphe Codeïn schmilzt. Auch in den Salzen des Pseudocodeïns, dem Hydrochlorid, Hydrobromid, Sulfat, Gold- und Platindoppelsalz herrscht vollständige Uebereinstimmung mit den Salzen des „amorphen" Codeïns. Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch beide Körper, das Pseudocodeïn und das „amorphe" Codeïn, in ihrem Verhalten gegen Alkaloïdreagentien keinerlei Verschiedenheiten erkennen liessen, so dass somit das von Merk als Pseudocodeïn bezeichnete Alkaloïd identisch ist mit dem zuerst von Anderson und Armstrong beschrie-

benen „amorphen" Codeïn. Dass das Pseudocodeïn gleich dem gewöhnlichen Codeïn eine Methoxylgruppe, jedoch keine Hydroxylgruppe enthält, wurde gleichfalls noch durch die Arbeit Göhlich's dargethan.

Gnoscopin $C_{22}H_{23}NO_7$. Von diesem im Jahre 1878 bereits entdeckten Alkaloïd, dem man damals die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$ zuerkannte, wurde von F. u. H. Smith u. Co.[1]) eine grössere Menge dargestellt, die es ermöglichte, dieses Opiumalkaloïd eingehender zu studiren. Zunächst wurde das salzsaure Salz in möglichst reiner Form erhalten und aus diesem die Base dargestellt. Die Analyse derselben ergab völlige Isomerie mit dem Narcotin, von dem sich indess das Gnoscopin durch seinen, bei 228° C. liegenden Schmelzpunct unterscheidet, während Narcotin bekanntlich bei 178° C. schmilzt. Ferner differirt es durch seine geringe Löslichkeit in kochendem Alkohol, die nur den zehnten Theil der des Narcotins beträgt, und durch die Form der charakteristischen schlanken Nadeln, die sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung absetzen. Während das salzsaure Gnoscopin aus schwach angesäuertem Wasser in farblosen, flachen, glasglänzenden Prismen anschiesst, bildet das Narcotinhydrochlorat harte, aus weissen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten. An der Luft verliert das salzsaure Gnoscopin leicht Krystallwasser, erhitzt man es aber bis zu 120°, so schwellen die Krystalle an und das Alkaloïd bleibt als weisse, schwammige Masse zurück. Andererseits zeigen Gnoscopin und Narcotin bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure identische Reactionen, ferner liefern sie mit Schwefelsäure und Braunstein dieselben Oxydationsproducte. Erhitzt man Narcotin 2 bis 3 Stunden lang mit Eisessig in zugeschmolzener Röhre auf 130° C., verdünnt dann den flüssigen Inhalt derselben, um ihn alsdann durch Alkali zu fällen, wäscht den Niederschlag zunächst mit warmem Wasser, hierauf mit heissem Weingeist aus, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich bei weiterer Reinigung als mit dem Gnoscopin identisch erweist.

Morphin. Die seit mehreren Jahren ziemlich allgemein angenommene Formel trägt nicht allen Metamorphosen Rechnung, sie ist nicht haltbar. Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die *Constitution des Morphins* gelangte G. N. Vis[2]) nun zu der Ueberzeugung, dass das Morphin kein Phenanthrenderivat ist, sondern nur einen Atomcomplex enthält, welcher sich bei gewissen Reactionen zum Phenanthrenkern schliessen kann. Das Morphin ist vielmehr ebenso wie Narcotin und Papaverin ein Phenylisochinolylmethanderivat. Die Thatsachen, welche Vis zu diesem Schlusse berechtigen, sind folgende: 1. Das Stickstoffatom im Morphin ist methylirt; 2. das Morphin ist eine tertiäre Base; 3. es liefert bei

---

2) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No 1187, 1794. 2) Journ. prakt. Chem. 1893, 584.

gewissen Reactionen Pyridin, enthält also wahrscheinlich den Pyridinring; 4. die Ueberführung von Morphinderivaten in solche des Phenanthrens ist häufig beobachtet; wenn das Morphin keinen Phenanthrenkern enthält, so ist doch die Möglichkeit der Schliessung zu einem solchen ungemein leicht gegeben; 5. das Morphin giebt bei geeigneter Oxydation Pikrinsäure und beim Schmelzen mit Aetzkali Protokatechusäure, beide Reactionen machen das Vorhandensein eines Benzolkernes in Morphin wahrscheinlich; 6. das Morphin enthält zwei Phenolhydroxyle, von denen eines als normales Phenolhydroxyl functionirt, das zweite als Alkoholhydroxyl erscheint, weil es einer Atomverkettung $CH_2.CH(OH).C\equiv$ angehört; das dritte Sauerstoffatom ist indifferenter Natur und wahrscheinlich ätherartig gebunden; 7. das scheinbare Alkoholhydroxyl behält seinen Charakter im Methylmorphin bei und erscheint als wirkliches Alkoholhydroxyl, nach der Spaltung dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid, in dem Oxäthyldimethylamin.

Morphinhydrobromid $C_{17}H_{19}NO_3.HBr + 2H_2O$, bildet farblose in Wasser leicht lösliche Krystallnadeln. Soll bei gleich starker narkotischer Wirkung wie andere Morphiumsalze weder Ekel noch Kopfschmerzen verursachen.[1])

Morphinhydrochlorid. Hinsichtlich der *chemischen Untersuchung des Morphinhydrochlorids* nach den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches ist zu bemerken, dass bis jetzt im Handel kein Präparat vorkommt, das, mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, vollkommen ungefärbt bliebe. Dagegen war es Gehe u. Co.[2]) oft möglich, den Einwand, dass Morphinchlorid-Lösungen im Verhältniss von 1 : 30 einen Theil des Alkaloïds beim Stehen abscheiden, auf die Beschaffenheit des zum Filtriren benutzten alkalisch reagirenden Filtrirpapiers zurückzuführen. Solches Papier scheint nicht selten im Handel vorzukommen, verräth sich jedoch durch die beim Befeuchten mit Phenolphtaleïnlösung eintretende Röthung.

Zur *Herstellung von Morphinlösungen* darf man nach Welmans[3]) das Morphin nur mit dem Wasser übergiessen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, worauf in einigen Stunden völlige Lösung erfolgt. Befördert man die Lösung durch heftiges Schütteln oder Erhitzen, so erhält man weniger oder mehr gelb gefärbte Lösungen, welche Oxydimorphin enthalten und neben der nicht erwünschten Färbung noch den Uebelstand aufweisen, entsprechend weniger wirksam zu sein.

Darstellung von Narceïn und Aponarceïn aus Handelsnarceïn. D. R.-P. 68419 für Martin Freund und George B. Frankforter in Berlin. Wird Handelsnarceïn mit einer concentrirten Alkalilösung erhitzt, so bildet sich unter Wasserabspaltung das Alkalisalz einer neuen Verbindung, Aponarceïn genannt: $C_{23}H_{29}NO_9$

1) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 2) Handelsber. von Gehe u. Co. 1893, April. 3) Pharm. Ztg. 1893, 375.

$+ NaOH = C_{23}H_{26}NO_8Na + 2H_2O$. Diese Alkalisalze nehmen beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit einer Säure wieder ein Molekül Wasser auf und bilden chemisch reines Narceïn vom Schmelzp. 163°. $C_{23}H_{26}NO_8Na + HCl + H_2O = NaCl + C_{23}H_{29}NO_9$. Benutzt man dagegen bei dieser Zerlegung der Alkalisalze des Aponarceïns eine alkoholische Lösung, so erhält man je nach der Menge der zugesetzten alkoholischen Säure das freie Aponarceïn $C_{23}H_{27}NO_8$ vom Schmelzpunct 157—158° oder dessen Salz $C_{23}H_{27}NO_8.HCl$. Sämmtliche Präparate sollen als Arzneimittel Verwendung finden.

Darstellung von Estern des Narceïns. D. R.-P. 71 797 für Martin Freund in Berlin. Das Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$, enthält eine Carboxylgruppe, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch Alkyle substituirt werden kann. Die Ester entstehen durch Behandlung des Narceïns oder des mit demselben identischen und aus dem Narcotin erhältlichen sogenannten Pseudonarceïn mit Alkoholen und einem die Esterification begünstigenden Agens, z. B. Chlorwasserstoff. An Stelle des Narceïns bezw. Pseudonarceïns können auch ihre Salze mit Basen verwendet werden. Das Chlorhydrat des Narceïnmethylesters $C_{23}H_{26}NO_8CH_3.HCl$ krystallisirt aus Wasser in rechtwinkligen Tafeln vom Schmelzpunct 150—151°; die entsprechende Aethylverbindung schmilzt bei 205—206°. In derselben Weise wie Narceïn verhält sich das aus Narcotin herstellbare Homonarceïn $C_{24}H_{29}NO_8$. Die Präparate sollen als Arzneimittel Verwendung finden.

E. Merck[1]) stellt gegenwärtig nach einer neuen Methode ein *absolut reines Narceïn* von stets gleichbleibender chemischer Zusammensetzung her; auch das *Antispasmin*[2]) wird neuerdings nicht mehr als grauweisses, sondern als farbloses in Wasser klar lösliches Präparat gewonnen. Zur *Untersuchung* wird die folgende Methode empfohlen: Man löst 1 g Antispasmin in 30 cc Wasser, säuert mit Essigsäure an und lässt ca. 1 bis 2 Stunden stehen, wobei sich das Narceïn, gemengt mit etwas Salicylsäure abscheidet. Man bringt sodann den Niederschlag auf ein Filter, saugt mittels Luftpumpe gut ab, spült mit kaltem Wasser nach und wäscht das Filter mit so viel kaltem Wasser, dass die Gesammtmenge des Filtrates etwa 50 cc beträgt. Das Filter wird getrocknet und mit Aether zur Entfernung der Salicylsäure gewaschen; es bleibt reines Narceïn zurück, das getrocknet etwa 40 % der ursprünglichen Substanz betragen muss. Das Antispasmin enthält in Wirklichkeit 50 % Narceïn; diese Differenz erklärt sich daraus, dass das Narceïn als solches stets nur mit grossem Verluste aus seinen Lösungen abgeschieden werden kann, von welcher Eigenschaft man sich leicht durch einen analogen Versuch mit irgend welchem anderen Narceïnpräparate zu überzeugen vermag. Das auf obige Weise erhaltene Narceïn zeigt alle die charakteristischen Eigenschaften des reinen Narceïns, so unter anderem die bekannte

1) Pharm. Centralh. 1893, 173. 2) A. ist Narceïnnatrium-Natriumsalicylat.

Schwefelsäurereaction: Wirft man Narceïn in concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine gelblich röthliche Färbung, die beim Erwärmen auf 150° C. dunkelblutroth wird. Im Wesentlichen zeigt auch das Antispasmin die gleiche Reaction, doch ist die Endfarbe beim Erwärmen der Schwefelsäure auf 150° C. statt dunkelroth mehr dunkelgrünlich, ein Farbenunterschied, der jedenfalls durch die Gegenwart der Salicylsäure bedingt ist. Die Salicylsäure kann man leicht abscheiden, indem man die obigen 50 cc Waschlauge mit Salzsäure stark ansäuert, wodurch ein grosser Theil der Salicylsäure in Nadeln auskrystallisirt. Benutzt man den zum Waschen gebrauchten Aether zum Ausschütteln, so kann man die Salicylsäure in der nämlichen Probe von 1 g quantitativ bestimmen. — Selbstverständlich kann man die obige Prüfung bei präciser Arbeit auch schon mit 0,1 g Substanz ausführen.

Xanthalin, ein neues Opiumalkaloïd, wurde schon 1881 von T. u. H. Smith u. Cie.[1]) entdeckt, aus gewissen Gründen jedoch mit der Veröffentlichung bis jetzt gezögert. Man findet es in den von der Darstellung des rohen salzsauren Morphins und Codeïns herrührenden sauren Mutterlaugen. Aus diesen kann es in Gemeinschaft mit Narcotin, Papaverin ausgefällt werden, indem man die ursprüngliche Lösung verdünnt und die Flüssigkeit sorgfältig neutralisirt. Der Niederschlag selbst wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und heissem Wasser und darauf folgender Behandlung mit verdünntem Alkohol gereinigt, die zurückbleibenden Krystalle in kochendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, der dabei sich nicht lösende Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt und zuletzt in verdünnter Salzsäure gelöst und heiss filtrirt. Aus den vereinigten Flüssigkeiten schiessen beim Abdampfen schwammige Krystallmassen an, welche im Aeusseren den Narceïnkrystallen nicht unähnlich sehen, jedoch hellgelb gefärbt sind. Durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünnter Salzsäure und Nachwaschen mit starkem Weingeist erhält man das chlorwasserstoffsaure Salz des neuen Alkaloïdes. Dieses selbst wird leicht durch Kochen einer wässrigen Hydrochloridlösung erhalten; in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers stellt man es durch Ausfällen der heissen alkohol. Lösung vermittelst Alkali dar. Es ist in Wasser und in Alkalien unlöslich, in kochendem Weingeist kaum löslich, dagegen löst es sich leicht in Benzin und sehr leicht in Chloroform und schmilzt bei 206° C. Das Xanthalin ist eine schwache Base, die mit überschüssigen Mineralsäuren wohlgeformte Salze bildet. In Folge der gelben Färbung dieser Salze, das Nitrat ist beispielsweise orangefarben, haben die Verfasser dem neuen Opiumalkaloïd den Namen Xanthalin gegeben. Die Analyse spricht für die Zusammensetzung $C_{37}H_{36}N_2O_9$.

Das salzsaure Salz löst sich in verdünnter warmer Salzsäure und schlägt sich beim Erkalten aus der hellgelben Lösung in Form voluminöser gelber Nadeln nieder, die auf dem Filter mit

1) Journal and Transactions 1893, No. 1187, 772; No. 1186, 793.

etwas kaltem Weingeist abgewaschen und dann bei gelinder Wärme getrocknet werden. Das an und für sich beständige Salz verliert über Schwefelsäure an Gewicht. Erhitzt man es einige Stunden lang auf 150° C., so hinterbleibt die reine, von Chlor freie Base. Es entspricht der Zusammensetzung $C_{37}H_{36}N_2O_9 2HCl + 4H_2O$.

Xanthalin löst sich, ähnlich wie Thebain mit tief orangerother Färbung, bei längerem Stehen und Verdünnen mit etwas Wasser geht dieselbe jedoch in's blassgelbe über und das Sulfat krystallisirt in weichen gelben Nadeln aus. Diese Reaction ist eine höchst charakteristische. Salpetersäure löst Xanthalin in der Kälte ohne Zersetzung aus Lösungen, die einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthalten, können sogar ohne Zersetzung bis zum Siedepunct erhitzt werden. Beim Abkühlen krystallisirt das Nitrat in schönen, durchscheinenden, orangegelben Nadeln. —

Während das Xanthalin oxydirenden Reagentien gegenüber grossen Widerstand zeigt, wird es durch nascirenden Wasserstoff leicht angegriffen. Giebt man zu einer mit überschüssiger Säure versetzten heissen Sulfatlösung granulirtes Zink, so erfolgt eine heftige Reaction und damit gleichzeitiges Verschwinden der gelben Farbe der Flüssigkeit. Beim Erkalten setzt sich aus der Flüssigkeit eine weisse krystallinische, aus Zinksulfat und dem Sulfat einer neuen Base bestehende krystallinische Masse ab. Die neue Base ist das *Hydroxanthalin.* Zur Gewinnung des letzteren verdampft man die Lösung zur Trockne, behandelt den Rückstand mit starkem kochenden Alkohol, der nur wenig Zinksalz, aber in reichlicher Menge Hydroxanthalinsulfat aufnimmt. Die klare, alkoholische Lösung wird abgedampft, das krystallinische Magma abgepresst und umkrystallisirt. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser und die Base selbst wird aus der wässerigen Lösung als ein harzähnlicher, schnell fest werdender Körper ausgeschieden. Lässt man sie aus verdünntem Weingeist auskrystallisiren, so resultiren wohlgeformte, weisse, bei 137° C. schmelzende, wasserfreie Krystalle von der Formel $C_{37}H_{38}N_2O_9$. Die Base ist in Wasser nahezu unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln und bildet farblose, leicht lösliche, wohlkrystallisirte Salze. Die geringste Spur Hydroxanthalin giebt mit starker Schwefelsäure sofort eine tief violette Lösung, welche auf Zusatz von genügender Menge Wassers farblos und auf weiteren Zusatz von Säure wieder violett wird. Diese Reaction ist eine höchst charakteristische, sie gleicht der Cryptopinreaction mit dem Unterschied, dass bei diesem zur Entwicklung der violetten Färbung ausser Schwefelsäure noch eine Spur Salpetersäure nöthig ist. [1])

Ciamician und P. Silber [2]) fanden, dass das Tanret'sche *Pseudopelletierin* $C_9H_{15}NO$ eine tertiäre Base ist und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach ein Ketonamin, es enthält kein Hydroxyl,

1) Journal and Transactions 1893, No. 1187, 794. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, No. 17.

auch keine Methoxylgruppe, verbindet sich aber mit Hydroxylamin zu Pseudopelletierinoxim. Die Reductionsproducte des Pseudopelletierins sind vollständig mit denen des Tropins vergleichbar und ihnen gilt vorzugsweise die vorliegende Arbeit. Den Namen des bisherigen Pseudopelletierins wollen die Verfasser in *„Granatonin“* umgeändert wissen; durch die Bezeichnung „on—in“ soll angedeutet werden, dass der Körper ein Ketonamin ist. Verfasser haben nun von dem Granatonin eine Anzahl Körper abgeleitet, die unter sich in demselben Verhältniss stehen, wie Aceton zu Isopropylalkohol, zu Propylen und zu Propan. Durch Einwirken von Natriumamalgan auf eine wässerige Lösung von Granatonin, oder besser durch Reduction des letzteren mittels Natriummetalls in alkoholischer Lösung entsteht zunächst Granatolin $C_9H_{17}NO$, weisse, bei 100° schmelzende Krystalle bildend. Aus diesem Körper bildet sich durch Wasserentziehung mittels Jodwasserstoffsäure das Granatenin, $C_9H_{15}N$, eine dicke Flüssigkeit, bei 186° siedend, welche ihrerseits durch Erhitzen auf 240° mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck Granatenin, $C_9H_{17}N$, giebt, eine kampherartige Masse von scharfem Geruch, Schmelzpunct 49—50°, Siedepunct 192—193°, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Petroläther und Benzol löslich ist. Gleichzeitig mit dieser findet jedoch in zweiter Linie eine andere Reduction statt; in kleiner Menge bildet sich nämlich ein Körper, der ein Methyl weniger als das Granatenin enthält und eine secundäre Base darstellt, welche dem Ladenburg'schen Norhydrotropin entspricht und von den Verfassern Norgranatanin genannt wird, es verbindet sich leicht mit Kohlensäure zu einem Carbonate von der Formel $(C_8H_{15}N)_2CO_2$.

Physostigmin. Im Jahre 1890 zeigte Ferreira da Silva, dass Physostigmin nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Eindampfen zur Trockene einen grünen Rückstand hinterlasse. Den gebildeten Körper nennt Silva[1]) in einer neuen Mittheilung „Chloreserin“, und hält seine Erzeugung zur *Identificirung minimaler Physostigminmengen* für sehr geeignet. Löst man ein sandkorngrosses Stückchen Physostigmin oder eines seiner Salze in einem Porzellanschälchen in wenigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so erhält man eine klare, gelbe Flüssigkeit, welche auf dem Wasserbade erwärmt, allmählich dunkler bis orangefarben wird und nach dem Eindampfen einen rein grünen Rückstand hinterlässt. Der letztere ist in Wasser und concentrirtem Alkohol leicht mit unveränderter Farbe löslich. Mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade betropft wird er zunächst blau, und giebt später eine violettrothe, nach einiger Zeit grünlichgelb werdende Lösung. Eine mit verdünnter Salpetersäure hergestellte Lösung fluorescirt im durchfallenden Lichte grünlichgelb, im reflectirten Lichte blutroth. Durch Ammoniak wird die Farbe des Rückstandes nicht verändert. Die spektroskopische Prüfung cha-

1) Compt. rend. 1893, 117, No. 7.

rakterisirte den grünen Farbstoff als einen selbständigen Körper, welcher weder mit dem Physostigminblau zu verwechseln ist, welches Petit durch Behandlung des Alkaloïds mit Ammoniak erhielt, noch mit Rubreserin, welches Duquesnel durch die Einwirkung fixer Alkalien auf Eserin darstellte. Mit Hülfe der oben beschriebenen Reaction soll man nach Ferreira da Silva noch im Stande sein 0,005 g Physostigmin nachzuweisen.

Ueber eine *Methode, die Lösungen von Physostigmin zu sterilisiren und zu conserviren,* berichtet L. Sabbatani.[1]) Die Physostigminlösungen nehmen, der Luft ausgesetzt, bekanntlich in wenigen Stunden eine rubinrothe Farbe an, welche auf einen Oxydationsprocess (Bildung von Rubroeserin) zurückzuführen ist.[2]) Das Oxydationsproduct ist aber eine inactive und sehr heftig reizende Substanz. In der Hitze erfahren die Physostigminlösungen eine derartige Veränderung innerhalb weniger Minuten und sind daher, sobald sie durch Erhitzen sterilisirt werden, für den Gebrauch zu Augenwässern nicht mehr verwendbar. Eine solche Umsetzung erfolgt nun aber nicht bei Gegenwart von Säuren, auch wenn dieselben schwach sind. Verfasser sterilisirte die frisch hergestellten Lösungen von Physostigmin in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, mit welchem gläserne, an der Flamme geschlossene Röhren gefüllt worden waren. Die Röhrchen sind U-förmig gestaltet, mit einem zugespitzten und oben rechtwinkelig abgebogenen Schenkel versehen, welche Form ihre Verwendung als Tropfenzähler gestattet. Die zugeschmolzenen Röhrchen werden bei 100° sterilisirt.

Physostigminsalicylat. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[3]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt vor, dem Eingang des Artikels Physostigminum salicylicum folgende Fassung zu geben:

Farblose oder schwachgelbliche, glänzende Krystalle, welche in 150 Theilen Wasser und in 12 Theilen Weingeist löslich sind. „Die wässerige Lösung (1 = 150) verändert blaues Lackmuspapier nicht sofort.“ Das trockene Salz hält sich längere Zeit auch im Lichte unverändert, wogegen sich „wässerige und weingeistige Lösungen“, selbst im zerstreuten Lichte, binnen wenigen Stunden röthlich färben u. s. w.

Der Schlusssatz soll folgenden Wortlaut erhalten: „Erhitzt man Physostigminsalicylat bei Luftzutritt, so darf ein Rückstand nicht hinterbleiben.“

Begründung: Die concentrirten Lösungen des Physostigminsalicylats röthen blaues Lackmuspapier sofort, verdünntere nach einiger Zeit. Deshalb ist der Satz „Die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht“ in „die wässerige Lösung (1 = 150) ver-

1) Riforma med. durch Therap. Monatsh. 1893, Th. 41.

2) An der raschen Rothfärbung der Physostigminlösungen, die durch Zusatz von Alkali sofort erzeugt werden kann, ist zweifellos die schlechte Beschaffenheit des Glases, welches Alkali an die Lösung abgiebt, auch mit Schuld, dafür spricht auch der Umstand, dass die Gegenwart von Säuren das Rothwerden verhindert. (Pharm. Centralh. 1893, 70.)

3) Apoth. Ztg. 1893, 425; Aenderungen durch „“ angedeutet.

ändert Lackmuspapier nicht sofort", umgeändert. Alle anderen Aenderungen sind nur redactioneller Art.

Solanaceen-Alkaloïde. Atropin. E. Schmidt[1]) hat die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Atropin ein Benzoylatropin der Formel $C_{17}H_{22}(CO.C_6H_5)NO_3$ bildet. In gleicher Weise lässt sich auch aus dem Scopolamin ein Benzoylscopolamin darstellen. Während aber auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Scopolamin ein Monoacetylscopolamin entsteht, wirken genannte Körper auf Atropin anders ein; in diesem Falle findet nämlich keine Substitution einer Acetylgruppe statt, sondern das Essigsäureanhydrid wirkt wasserabspaltend, und es bildet sich Apoatropin. Schmidt ist mit einem Vergleich dieses Apoatropins mit Apoatropin anderer Provenienz beschäftigt. Sollte sich hierbei, wie es nach den bisherigen Beobachtungen den Anschein hat, eine Identität dieser Basen ergeben, so würde sich die Darstellung des Apoatropins zu einer sehr einfachen gestalten.

Darstellung von Tropin. D. R.-P. 60090 für Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M. In Wasser vertheiltes Dihydrobenzyldimethylamin wird durch Sättigen mit Salzsäure in Hydrochlordihydrobenzyldimethylamin und dieses durch Erhitzen zunächst in Tropidinchlormethylat übergeführt. Dieses zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Chlormethyl und Tropidin. Aus dem letzteren erhält man schliesslich durch Kochen mit Aetzalkalien Tropin. Das so gewonnene Tropin lässt sich in Atropin und verwandte Körper überführen.

E. Merck[2]) berichtet über die *Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin und Belladonnin.* Die schon in einer früheren Arbeit des Verfassers nachgewiesene Identität zwischen der von Hesse aus einer Belladonnawurzel isolirten Base, dem Atropamin und dem Apoatropin sucht Merck durch weitere Thatsachen noch zu bekräftigen. Da Hesse in dem Verhalten der beiden Körper gegen Salzsäure ein Unterscheidungsmerkmal gefunden zu haben glaubt, so dunstet Merck das Apoatropin nach der Angabe von Hesse mit mässig concentrirter Salzsäure wiederholt bei 80° C. ein, übersättigt, sobald die salzsaure Lösung auf Zusatz von Chlornatrium keine Krystalle, sondern Oeltropfen abscheidet, mit Natriumcarbonat und schüttelt die in Freiheit gesetzte Base mit Chloroform aus. Das aus dieser Base dargestellte Platindoppelsalz bildet einen weissgelben, amorphen Niederschlag, ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 236—237°, es besitzt mit einem Worte die nach Hesse's Angaben dem Belladonninplatinsalz zukommenden Eigenschaften. Zum weiteren Beleg wurde das Platindoppelsalz analysirt und bestätigte diese Bestimmung die für das Belladonnin von Hesse gefundene Formel $C_{17}H_{21}NO_2$. Dass dasselbe Salz von Merck schon früher aus den Mutterlaugen der Atropindarstellung er-

1) Apoth. Ztg. 1893, 106. 2) Archiv d. Pharm. 231, 110.

halten worden ist, beweisen die von ihm angeführten analytischen Daten aus dem Jahre 1884. Das Goldsalz des Belladonnins (aus Apoatropin durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten) stellt ein amorphes, hellgelbes Pulver dar und entspricht ebenso wie das von Hesse beschriebene in seinem Goldgehalte nicht genau dem berechneten Werthe, was Hesse durch beigemengtes basisches Salz zu erklären sucht. Durch die Ueberführung des Apoatropins in Belladonnin und durch Vergleichung des aus diesem erhaltenen Platin- bezw. Goldsalzes mit den entsprechenden Salzen der Base aus den Atropinmutterlaugen glaubt Merck die Identität von Apoatropin und Atropamin ganz sicher gestellt zu haben und somit auch die letzten von Hesse's Seite angeführten Zweifel beseitigt zu haben. Bezüglich der Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin (Atropamin) und Belladonnin bemerkt Verfasser noch, dass das Apoatropin durch Wasserabspaltung aus dem Atropin entsteht, während das Apoatropin bei Behandlung mit verdünnten Säuren in Belladonnin übergeht.

Homatropinhydrobromid. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt für den Artikel *Homatropinum hydrobromicum* folgende Fassung:

Weisses, geruchloses, krystallinisches, „in Wasser leicht lösliches Pulver. In der wässerigen Lösung bewirkt Jodlösung eine braune, Kalilauge, in geringem Ueberschusse zugesetzt, eine weisse, Silbernitrat eine gelbliche Fällung".

0,01 g Homatropinhydrobromid, mit fünf Tropfen rauchender Salpetersäure in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlasse einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher nach dem Erkalten mit weingeistiger Kalilauge „eine sehr rasch verschwindende violette, später röthlich gelbe Färbung annimmt".

„Die wässerige Lösung (1 = 20) verändere Lackmuspapier nicht und werde weder durch Gerbsäurelösung noch nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Platinchloridlösung gefällt".

Sehr vorsichtig aufzubewahren.
Grösste Einzelgabe 0,001 g.
Grösste Tagesgabe 0,003 g.

Der Schmelzpunct verschiedener Handelspräparate schwankte zwischen 195—207°; nach vorliegenden Angaben soll er bei 190 bis 192° und bei 210° liegen. Die sonst wünschenswerthe Aufnahme eines Schmelzpunctes erscheint deshalb nicht rathsam, bis der Schmelpunct des reinen Salzes sicher gestellt ist. Die Violettfärbung bei der Vitalischen Reaction tritt meist nicht oder nur momentan verschwindend ein, meist ist die Färbung gelbröthlich. Der zweite Satz des Textes „Die wässerige Lösung verändere u. s. w." gehört zu den Prüfungsvorschriften und ist deshalb an das Ende gebracht worden. Die wässerige Lösung des Salzes (1 = 20) wird auch ohne Ansäuern durch Gerbsäure nicht getrübt, eine Trübung würde Atropin anzeigen.

Hyoscyamin. Auf Grund der von Ladenburg und Hundt ge-

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 420.

machten Erfahrung, dass durch wiederholtes Eindampfen von Tropin und Rechts- bezw. Linkstropasäure zwei optisch active Atropine sich darstellen lassen, versuchte E. Merck[1]), das dem Atropin isomere, *linksdrehende Hyoscyamin* in seine optisch activen Componenten zu zerlegen. Zu diesem Zwecke wurde das Hyoscyamin im offenen Gefässe mit Wasser einige Stunden lang auf 100° erhitzt. Hierbei geht das Alkaloïd nach und nach in Lösung und lässt sich nunmehr nach Entfernung des unveränderten Hyoscyamins bezw. Atropins inactives Tropin nach Zusatz von Natronlauge isoliren, während aus der alkalischen Lösung nach dem Uebersättigen mit Salzsäure die Tropasäure mit Aether sich ausziehen lässt. Die so gewonnene Säure dreht links, besitzt jedoch ein geringeres Drehungsvermögen, als die vermittelst des Chininsalzes aus der Tropasäure dargestellte Linkstropasäure. — Im Anschluss an diese Beobachtung theilt Verfasser noch die *Löslichkeitsverhältnisse der Bromhydrate des Hyoscyamins und des Hyoscins* mit. Ersteres, vom Schmelzpuncte 149—150° löst sich in 0,34 Theilen Wasser von 15° und in 2,2 Theilen Alkohol (sp. G. 0,820), während das bromwasserstoffsaure Hyoscin 4 Theile Wasser von 15° oder 21,5 Theile Alkohol (sp. G. 0,820) zu seiner Lösung bedarf.

Pseudohyoscyamin. E. Merck[2]) hat in Duboisia myoporoides ausser Hyoscyamin und Hyoscin ein drittes, mit keinem der gegenwärtig bekannten Solanumbasen identisches Alkaloïd, das Pseudohyoscyamin aufgefunden. Das durch wiederholte Krystallisation von Hyoscyamin und Hyoscin möglichst befreite Alkaloïd scheidet sich aus Chloroform auf Zusatz von viel Aether in kleinen, etwas gelb gefärbten Nadeln ab, welche in Wasser und Aether schwer, in Alkohol und Chloroform leicht löslich sind, es schmilzt ohne Zersetzung bei 133—134° C. und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Zusammensetzung: $C_{17}H_{23}NO_3$; Drehungsvermögen: $(\alpha)_D = -21,15°$. Einfache Salze dieses Alkaloïds konnten bisher nicht dargestellt werden. Das Goldsalz $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$ bildet gelbe, glänzende, dünne Blättchen, welche in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich sind und bei 176° C. schmelzen. Das Platinsalz krystallisirt in federartig vereinigten Nadeln, welche in heissem Wasser mässig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind; es beginnt bei 116° C. zu sintern und ist bei 150° C. zersetzt; Zusammensetzung: $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Das Pikrat scheidet sich nach Zusatz von wässriger Pikrinsäure zu einer alkoholischen Alkaloïdlösung in langen, gelben Nadeln ab, welche in Wasser schwer löslich sind und bei 220° C. schmelzen. — Aus der hier beigefügten Uebersicht der charakteristischen Merkmale der hier in Betracht kommenden Solanum-Alkaloïde

1) Archiv der Pharm. 231, 115. 2) ebenda p. 117.

Namen der Alkaloïde.	Atropin.	Hyos-cyamin.	Pseudo-hyos-cyamin.	Apo-atropin.	Hyoscin.
Schmelzpuncte der Basen	115° C.	106° C.	132—134° C.	60—62° C.	ölige Flüssigkeit
Schmelzpuncte der Goldsalze	136° C.	160—162° C.	176° C.	110—111° C.	196—198° C.
Schmelzpuncte der Platinsalze	197—200° C.	206° C.	keinen constanten Schmelzp.	212—214° C.	—
Schmelzpuncte der Pikrate	175—176° C.	161—163° C.	220° C.	166—168° C.	160—162° C.

ergiebt sich, dass das Pseudohyoscyamin, — seines specifischen Drehungsvermögens wegen so benannt —, selbst kleine Verunreinigungen mit in Betracht gezogen, nicht mit einem der genannten Pflanzenbasen identisch sein kann. — Im Anschluss daran theilt Verf. noch die Eigenschaften von Atropin-, Apoatropin- und Hyoscinpikrat mit: Das Atropinpikrat bildet gelbe, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunct 175—176° C. Das Hyoscyaminpikrat scheidet sich in Nadeln ab, die zu Drusen vereinigt sind; beim Verbleiben in der Mutterlauge verwandeln sie sich in vierseitige Tafeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und bei 161—163° C. schmelzen. Das Apoatropinpikrat scheidet sich zunächst in amorphen Flocken ab, welche sich rasch in Krystalle umwandeln; es bildet gelbe, verfilzte, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunct 166 bis 168°. Das Hyoscinpikrat bildet lange, feine, verfilzte Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei 160—162° C. schmelzen. —

Eine an dem Pseudohyoscyamin vorgenommene Spaltung lieferte ausser der bei 114—115° schmelzenden Tropasäure nicht Tropin, sondern eine diesem isomere Base. Diese Zerlegung geschah durch 6stündiges Erhitzen des Pseudohyoscyamins mit Barythydrat in wässrig-alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Nach Entfernung der Base sowie eines weiteren, vermuthlich dem Pseudohyoscyamin noch beigemengten Alkaloïdes wurde das Platinsalz der bei der Spaltung erhaltenen, dem Tropin isomeren Base erhalten. Dasselbe schwärzt sich beim Erhitzen über 200°, zeigt keinen Zersetzungsschmelzpunct und entspricht der Formel $(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Es ist somit die erhaltene Spaltungsbase weder mit dem Tropin noch mit dem Pseudotropin identisch.

Hyoscinhydrobromid. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat an dem Artikel *Hyoscinum hydrobromicum* keine Aenderung vorge-

1) Apoth. Ztg. 1893, 424.

nommen und nur in Erwägung gezogen, ob nicht, entsprechend den Untersuchungen von E. Schmidt (Jahresber. 1892, 534) der Name Hyoscin in Scopolamin umzuändern sei.

Die ständige Commission[1]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches hat in dem Entwurf zum Nachtrage desselben an Stelle von Hyoscinum hydrobromicum die Bezeichnung *Scopolaminum hydrobromicum* — Scopolaminhydrobromid — und dem Artikel folgende Fassung gegeben:

Ansehnliche, farblose, rhombische Krystalle. 100 Theile verlieren über Schwefelsäure und bei 100° etwa 12,3 Theile an Gewicht. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz schmilzt gegen 190°. In Wasser und in Weingeist löst sich das Salz leicht zu einer farblosen, blaues Lackmuspapier schwach röthenden Flüssigkeit von bitterem und zugleich kratzendem Geschmacke auf. In Aether und in Chloroform ist Scopolaminhydrobromid nur wenig löslich.

Die wässerige Lösung des Scopolaminhydrobromids (1 = 60) wird durch Silbernitratlösung gelblich gefällt, durch Natronlauge weisslich getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit dagegen nicht verändert.

0,01 g Scopolaminhydrobromid, mit fünf Tropfen rauchender Salpetersäure in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher, nach dem Erkalten mit weingeistiger Kalilauge übergossen, eine violette Färbung annimmt.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne Scopolaminhydrobromid, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,0005 g.

Grösste Tagesgabe 0,002 g.

In dem *Scopolaminhydrochlorid* als Mydriaticum erblickt Rählmann[2]), nach welchem dasselbe als Mydriaticum und Antiphlogisticum alle anderen gebräuchlichen Tropëine übertrifft, eine dauernde Bereicherung des Arzneischatzes.

Coniin und Nicotin neben einander nachzuweisen, giebt G. Heut[3]) an. Beide Alkaloïde zeigen dem Phenolphtaleïn gegenüber ein verschiedenes Verhalten. Eine alkoholische Nicotinlösung giebt mit einer alkoholischen Phenolphtaleinlösung versetzt, keinerlei Rothfärbung, während dieselbe bei Anwesenheit einer geringen Menge von Coniin sofort auftritt. Schärfer lässt sich der Unterschied noch darthun, wenn man eine wässrige Nicotinlösung mit Phenolphtalein und Chloroform versetzt. Beim kräftigen Schütteln verschwindet alsbald die Färbung, während eine wässrige Coniinlösung beim Schütteln mit Chloroform die Rothfärbung nicht verschwinden macht. Zur quantitativen Bestimmung beider Basen schlägt Verfasser nachfolgenden Weg ein. Die Basen werden in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und 5 cc dieser Lösung mit 5 Tropfen Chloroform und einem Tropfen einer gesättigten Phenolphtaleinlösung versetzt. Nachdem das Gemenge tüchtig durchgeschüttelt, titrirt man das Coniin mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure bis zur völligen Entfärbung unter öfterem Umschütteln. Das Nicotin schliesslich

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 619. 2) Wien. Med. Bl. 1893. Nr. 9.
3) Archiv d. Pharm. 231, 376.

titrirt man mit Benutzung von Lackmustinctur als Indicator. Die Titrationen müssen, wie schon oben angedeutet, in conc. Lösungen vorgenommen werden, da die Resultate sonst ungenau sind.

G. Heut[1]) unterzieht die verschiedenen, in der Litteratur angeführten Verfahren zur *Nicotinbestimmung der Tabake* (Kissling, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, S. 64 u. 383; 22, S. 199, Vedrödi, Zeitschr. f. anal. Chem. 32, S. 277, Pezzolata, Ber. d. chem. Ges. 34. Ref. 222 und Kosutány, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, 68) einer vergleichenden Kritik und kommt hierbei zu dem Schlusse, dass dem Kissling'schen Verfahren entschieden der Vorzug vor den übrigen für Nicotinbestimmungen üblichen Methoden zu geben ist und dass bei Anwendung von wasserfreiem Aether zur Extraction des Tabaks ammoniakfreie Destillate erhalten werden. Da nach Angaben von Vedrödi sich Nicotinsulfat beim Eindampfen seiner Lösung zersetzt, so schlägt Heut ferner noch vor, in dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillate, welches das Nicotin enthält, das Nicotin als saures Salz einzudunsten, wobei die erwähnte Zersetzung sich vermeiden lässt. Ueber die Einzelheiten der verschiedenen Bestimmungen siehe die oben angeführten Arbeiten.

Scoparin. Nach G. Goldschmiedt und F. v. Hemmelmayr[2]) hat das von Stenhouse in den wässrigen Auszügen von Spartium Scoparium entdeckte Scoparin nicht die Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$, sondern $C_{20}H_{20}O_{10}$, schmilzt, je nachdem es sehr langsam oder schnell erhitzt wird, bei 202° resp. 219° unter vorhergehender Sinterung, krystallisirt aus 70 %igem Alkohol in gelblichen Nädelchen mit 5 Mol. Wasser, welche bei 105° völlig entweichen, löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung wie ammoniakalische Silberlösung. Das Barytsalz, $(C_{20}H_{19}O_{10})_2$ Ba + $2H_2O$, verbleibt als gelbes Pulver, wenn man Scoparin mit Wasser und Baryumcarbonat kocht, die gelbe Lösung im Vacuum verdampfen lässt und den Rückstand bei 100° trocknet. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert das Scoparin 1 Mol. Jodmethyl (enth. also ein Methyloxyd) und eine amorphe, hellgelbe Verbindung $C_{19}H_{14}O_8$, welche bei 175° dunkler wird und über 200° unscharf unter Zerfall schmilzt. Monacetylscoparin, $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_3O)$, wird mittels Natriumacetats und Essigsäureanhydriden bereitet und bildet Krystalle vom Schmp. 230—236°. Aethylscoparin, $C_{20}H_{19}O_{10}$ (C_2H_5), durch Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 272°. Hiernach hat Scoparin die Formel $C_{19}H_{16}O_8$ $(OH)(OCH_3)$. — Die schwerlösliche („anscheinend allotropische") Modification, in welche das Scoparin durch Kochen mit Alkohol übergeht (Stenhouse), bildet ein gelbes Pulver vom Schmp. 234 bis 235° und verwandelt sich in Scoparin zurück, wenn man sie in Alkali löst und die Lösung mit Säure übersättigt. Scoparin

1) Archiv d. Pharm. 231, 658. 2) Monatsh. f. Chem. 14, 202—222.

ist kein Glycosid, denn mit verdünnter, kochender Schwefelsäure liefert es keinen Zucker, verwandelt sich vielmehr in ein bräunlichgelbes Pulver, $C_{20}H_{16}O_8 + 2^1/_2 H_2O$, vom Schmp. 260 bis 270° (unter Schwärzung), welches bei 110° wasserfrei wird.

Sparteïn. Das Oxydationsproduct des Sparteïns, *Oxysparteïn* $C_{15}H_{24}N_2O$, bildet weisse, etwas hygroskopische Nadeln, die bei 83—84° C. schmelzen und sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform lösen; die Lösung reagirt stark alkalisch. — *Oxysparteïnhydrochlorid* $C_{15}H_{24}N_2O.2HCl$ bildet grosse, breite, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die oft zu Aggregaten zusammentreten, bei 48—50° C. schmelzen, vorher etwas sintern und über Schwefelsäure verwittern [1]).

Stachydrin. Die Wurzelknollen von Stachys tuberifera enthalten ausser einer sehr grossen Quantität eines Kohlenhydrates, Stachyose genannt, auch Glutamin und Tyrosin sowie zwei stickstoffhaltige organische Basen, von denen bis jetzt nur die eine, das Stachydrin von A. v. Planta und E. Schulze [2]) näher untersucht worden ist. Zur Gewinnung des Stachydrins sind zwei verschiedene Wege eingeschlagen worden, es möge von diesen nur derjenige hier erwähnt sein, nach dem die Hauptmenge des zur Untersuchung dienenden Materials gewonnen wurde. Die getrockneten und zerkleinerten Stachysknollen werden zu diesem Zwecke in der Wärme mit 90 %igem Alkohol extrahirt und das nach dem Abdestilliren des Alkohols sich ergebende Extract nach dem Aufnehmen in Wasser mit Bleiessig versetzt. Das Filtrat von dem hierbei gebildeten Bleiniederschlage wird alsdann durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit zur Sirupdicke eingedunstet. Wird nunmehr der sirupöse Rückstand mit Alkohol extrahirt und der Auszug alsdann mit einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Solution versetzt, so scheiden sich Quecksilberdoppelsalze ab, die nach mehrtägigem Stehen gesammelt und dann mit kochendem Wasser behandelt werden. Beim Erkalten resp. Eindunsten giebt dann die filtrirte wässrige Flüssigkeit Krystalle, die nach dem Entfernen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff schliesslich zu dem Chlorhydrat des Stachydrins führen. Die Verfasser prüften dies so erhaltene, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Chlorhydrat auf seine Einheitlichkeit, indem sie dasselbe in zwei Theile zerlegten (durch Behandlung mit kaltem Alkohol, wodurch nur etwa die Hälfte in Lösung gebracht wurde) und aus jedem dieser Theile Platin- sowie Golddoppelsalze fällten und dieselben auf ihren gleichen Platin- resp. Goldgehalt prüften. Sowohl diese Doppelsalze als auch die aus 2 verschiedenen Quecksilberdoppelsalzen gewonnenen Chlorhydrate liessen einen einheitlichen Körper erkennen. Das Chlorhydrat selbst stellt grosse, durchsichtige Prismen dar, die in Alkohol, leichter in Wasser löslich sind und deren Analyse zu der Formel $C_7H_{13}NO_2HCl$ führte. Das Platin-

1) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 2) Archiv d. Pharm. 231, 305.

doppelsalz stellt leicht in Wasser lösliche, grosse, orangerothe Krystalle dar und wird erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Chlorhydratlösung mit einer weingeistigen Platinchloridlösung und nachheriges Umkrystallisiren der Fällung aus Wasser. In seiner Zusammensetzung entspricht das Platinsalz der Formel $(C_7H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Das Golddoppelsalz $(C_7H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3)$ bildet kleine gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, das Quecksilberdoppelsalz kleine, weisse Krystalle; von weiteren Salzen wurden noch dargestellt das Nitrat und das Pikrat. Die freie Base selbst wurde durch Umsetzung des Chlorhydrates mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten und zeigt nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunct 210°. Gegen Alkaloïdreagentien verhält sich das Stachydrin wie folgt. 1) Phosphorwolframsäure weiss, 2) Phosphormolybdänsäure gelblich, 3) Pikrinsäure gelb, krystallinisch, 4) Jod-Jodkalium braun, 5) Kaliumwismuthjodid roth, 6) Kaliumquecksilberjodid weiss, im Ueberschuss löslich, die Lösung scheidet, wenn man die Wandung des Gefässes mit einem Glasstabe reibt, gelbe Krystalle ab. Da die letztgenannte Reaction auch das Betaïn zeigt, eine Verunreinigung von diesem Körper in dem Stachydrin nicht möglich ist, so nehmen die Verfasser in dem Stachydrin eine dem Betaïn verwandte Base, eventuell ein Homologes des Betaïns an. Von der zweiten, neben dem Stachydrin in den Wurzelknollen vorhandenen Base wurde eine Reihe von Salzen dargestellt, doch musste deren genaue Untersuchung wegen Mangel an Material unterbleiben.

Strychnin. Die Untersuchungen von J. Tafel über das chemische Verhalten des Strychnins haben ergeben, dass in dem Moleküle $C_{21}H_{22}N_2O_2$ das eine Stickstoffatom als Glied eines hydrirten Chinolin- (oder Indol-) Ringes enthalten ist und seinen basischen Charakter durch die Verbindung mit einer Carboxylgruppe eingebüsst hat, ferner, dass diese Carboxylgruppe zugleich mit einem Stickstoffatom einem weiteren ringförmigen Atomkomplexe angehört. Tafel [1]) versuchte ferner, durch Oxydation des Strychnins zu einfacheren Derivaten jener Atomringe zu gelangen. Bei der successiven Behandlung des Alkaloïds mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure erhielt er neben Pikrinsäure eine Reihe gut krystallisirender, wohl charakterisirter Säuren, von denen besonders eine der Formel $C_{10}H_5N_3O_8$ Aufschlüsse über die Art der Atomverkettung im Strychninmolekül verspricht. Die Säure ist fast farblos, krystallisirt, giebt mit 1 Aeq. Base Salze. Sie enthält 2 Nitrogruppen und wird dementsprechend durch Zinnchlorür und Salzsäure in die Verbindung $C_{10}H_9N_3O_4$ übergeführt, welche eine schwache Base, zugleich aber noch Säure ist. Die Säure $C_{10}H_5N_3O_8$ enthält ferner eine Carboxylgruppe; sie spaltet beim Erhitzen mit Wasser glatt CO_2 ab und geht in eine Verbindung $C_9H_5N_3O_6$ über. Diese ist ebenfalls noch Säure und bildet Salze mit 1 und 2 Aeq. Base. Sie enthält demnach wohl

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 333.

zwei Hydroxylgruppen, von denen die eine durch die Anwesenheit der Nitrogruppen stark sauren Character erhalten hat. Nach Ansicht des Verfassers dürfte ihr die Formel $C_9H_3N(NO_2)_2(OH)_2$ zukommen und sie als ein Dinitrodioxychinolin aufzufassen sein.

Theobromin. Die ständige Commission [1]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches hat in dem Entwurf zum Nachtrage desselben dem neu aufzunehmenden Artikel *Theobrominum natrio-salicylicum* — Diuretin folgende Fassung gegeben:

Weisses, geruchloses Pulver, von süss-salzigem, zugleich etwas laugenhaftem Geschmacke, in der Hälfte seines Gewichtes Wasser, besonders leicht beim Erwärmen löslich. Die Lösung (1 = 5) ist farblos, bläut rothes Lackmuspapier und wird durch Eisenchloridlösung violett gefärbt. Aus derselben wird durch Salzsäure sowohl Salicylsäure, als auch nach einiger Zeit Theobromin als weisser Niederschlag abgeschieden. Durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak-Flüssigkeit, findet wieder vollständige Lösung statt.

Werden 10 cc der durch Natronlauge wieder aufgehellten Flüssigkeit mit 10 cc Chloroform ausgeschüttelt, so darf der Verdunstungsrückstand des letzteren auf 1 g Theobrominum natrio-salicylicum nicht mehr als 0,005 g betragen.

2 g Theobrominum natrio-salicylicum werden in einem Porcellanschälchen in 10 ccm Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst; diese Lösung wird mit etwa 5 ccm oder soviel Normal-Salzsäure versetzt, dass blaues Lackmuspapier kaum merklich gerötet wird, hierauf ein Tropfen verdünnte (1 = 10) Ammoniakflüssigkeit beigefügt, und die Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden bei 15 bis 20° stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird sodann auf ein bei 100° getrocknetes und nachher gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser gebracht, zweimal mit je 10 cc kaltem Wasser gewaschen, im Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrage mindestens 0,8 g.

Grösste Einzelgabe 1,0 g.
Grösste Tagesgabe 8,0 g.

(Das Präparat muss vor Luftzutritt geschützt werden, weil Kohlensäure das Präparat zerlegt, indem Theobromin abgeschieden wird, was eine theilweise Unlöslichkeit (Theobromin) zur Folge hat. Den nöthigen Schutz vor Luftzutritt erwähnt der Nachtrag nicht. Die gewählte Bezeichnung ist nicht richtig; wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem Namen: Coffeïnum natriobenzoïcum müsste man denken, dass beide Präparate analog zusammengesetzt wären. Dieses ist aber nicht der Fall. Das Diuretin ist Theobrominnatrium-Natriumsalicylat; dieser Name ist allerdings für den practischen Gebrauch zu lang. Referent der Pharm. Centralh.).

Richtig müsste die Bezeichnung für dieses Präparat Theobrominnatrium cum Natrio salicylico lauten, da man es hier nicht wie beim Coffeïnum natriobenzoicum mit einer Mischung der beiden Componenten zu thun hat, sondern das Salz thatsächlich aus Theobrominnatrium und Natriumsalicylat besteht. Die Formel der Doppelverbindung lautet:

$$C_7H_7N_4O_2Na\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix}\right.;$$

1) Apoth. Ztg. 1893, 617.

theoretisch müssten in ihr 49,7 % Theobromin enthalten sein. Aus Rücksicht auf den Feuchtigkeitsgehalt der Verbindung und den im Waschwasser zurückbleibenden Rest hat man sich mit der Forderung von 40 % Theobromin begnügt. (Referent der Pharm. Ztg.).

Theobrominlithium-Lithium salicylicum Merck. Versuche mit dieser neuen Theobrominverbindung haben Chr. Gram [1]) gezeigt, dass dieses Präparat viel leichter resorbirt wird, als das gewöhnliche Diuretin, und die therapeutischen Effecte werden mit kleineren Dosen (3 - 4 g) ebenso oder vielleicht noch besser als mit Diuretin (6 g) erhalten; man erreicht also dieselben therapeutischen Effecte mit einer Kostenersparnis von ca. 20 %. Das Lithiumdiuretin hat ebensowenig wie das Diuretin directe Wirkung auf das Herz, aber wie beim Diuretin wird oft die Action regelmässiger und der Puls kräftiger, indem die Herzarbeit durch die Aufhebung der Oedeme und Stasen sehr erleichtert wird. Ueble Nebenwirkungen sind ebensowenig wie bei Diuretin beobachtet worden, abgesehen von der Intoleranz gegenüber Salicylsäure. In letzterem Fall hat *Theobrominlithium - Lithium benzoicum (Merck)* auch sehr gute Resultate gegeben, und Patienten, die die Salicylsäureverbindung nicht ertrugen, haben diese Verbindung vertragen. Die Dosen von Lithion-Diuretin (Merck) sind 3—4 g täglich in Wasser oder in Gelatinekapseln, das Gleiche gilt von der Benzoësäureverbindung.

Theobrominum nitricum crist. $C_7H_8N_4O_2.HNO_3$ bildet gelbe Krystalle, die sich in Wasser unter Abscheidung von Theobromin lösen [2]).

Veratrinum crystallisatum von E. Merck [3]) ist identisch mit dem von anderen Autoren Cevadin genannten Körper. Es bildet weisse Krystalle, die die Formel $C_{32}H_{49}NO_9$ besitzen und ausserdem noch Krystallwasser enthalten. Letzteres verlieren sie theilweise schon beim Liegen an der Luft und werden dadurch undurchsichtig. Die durch Trocknen bei 100° C. völlig vom Wasser befreiten Krystalle schmelzen bei 202° C. (uncorrig.). Das Veratrin. cryst. löst sich leicht in Aether, ferner in 10—12 Theilen kaltem Weingeist und leicht in heissem Weingeist. Die Salze sind fast sämmtlich amorph. Krystallisirt konnten bis jetzt nur erhalten werden das Gold- und Quecksilberdoppelsalz, sowie das Pikrat.

Bei der trockenen Destillation von *veratrumsaurem Calcium* erhielt W. Heinisch [4]) als Hauptreactionsproducte Veratrumsäuremethylester und Veratrol neben wenig Guajacol und Veratrumsäure. In grösster Menge entsteht der Ester. Im Destillationsrückstande konnte ausserdem eine geringe Menge Brenzkatechin festgestellt werden.

---

1) Mittheilung von E. Merck 1893, No. 86. 2) Ber. v. E. Merck 1893, Jan. 3) Arch. d. Pharm. 231, 135. 4) Monatsh. f. Chem. 1893, 455.

VII. Bitterstoffe und Glykoside.

Ueber *einige Derivate des Cantharidins* berichtete F. Anderlini [1]).

Cerberin. Diesen von de Vrij vor etwa 30 Jahren zuerst aus den Samen von Cerbera Odollam dargestellten giftigen Bestandtheil hat P. C. Plugge [2]) näher untersucht. Zur Darstellung des Cerberins schlug Plugge zwei verschiedene Wege ein. Nach dem ersten Verfahren werden die Samenkerne mit Hülfe eines Hackmessers zu einem groben Pulver zerkleinert und dieses, in Mengen von 2 Kilo in starken Leinensäcken zwischen gelinde erwärmten Platten einer starken Presse vom grössten Theile des Fettes (ca. 44 %) befreit. Der sonach noch ca. 30 % Fett enthaltende Samenkuchen wird, nachdem er zerkleinert, wiederholt im Kolben mit Rückflusskühler mit 80 %igem Alkohol ausgezogen und die vereinigten Auszüge durch Destillation vom grössten Theile des Alkohols befreit. Nachdem das beim Erkalten des Destillationsrückstandes an der Oberfläche abgesetzte Fett entfernt, wird die restirende Flüssigkeit in grossen Flaschen mit einer reichlichen Menge Petroläther übergossen, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und längere Zeit hingestellt. Die nach längerem Stehen auf dem Flaschenboden abgesetzte Schicht von unreinen, schwarzgefärbten Krystallen wird nunmehr durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Reinigen mit Thierkohle und Abwaschen mit Aether in ein weisses, krystallinisches Product übergeführt. Die zweite Darstellungsweise unterscheidet sich von der vorgenannten nur insofern, als dem Ausziehen mit Alkohol erst ein dreimaliges Auskochen mit Wasser vorausgeht. Um das selbst aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirte vollkommen weisse Cerberin ganz rein darzustellen, ist ein wiederholtes Schütteln mit Aether sehr zu empfehlen. Was nun die Eigenschaften des von Plugge dargestellten Cerberins (Zotos hat in einer Dissertation neuerdings einen aus einer mexicanischen Cerberaspecies isolirten Stoff beschrieben, der viele Eigenschaften zeigt, die für das Cerberin stimmen, jedoch auch solche, die nicht auf das Cerberin passen) betrifft, so zeigt es in der Krystallform grosse Verschiedenheit. Theils stellt es Rosetten oder blumenkohlartige Aggregate, theils einzelne Krystalle von rhombischem Habitus dar, während öfters auch Formen vorkommen, die den Eindruck einer hemimorph hemidrischen Entwicklung machen. Die Krystalle sind nicht hygroskopisch, schmelzen bei 191—192° und verbrennen, auf dem Platinbleche erhitzt, unter Ausstossung reichlicher Gase mit russender Flamme. In Alkohol, Chloroform, Amylalkohol, Eisessig und geschmolzenem Phenol ist das Cerberin leicht löslich, nicht gelöst wird es von Petroläther und schwer löslich ist es in Aether, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Es ist optisch activ und zwar linksdrehend. Auf Grund der analytischen

1) Ber. d. D. chem. Ges., Ref. 25, 944. 2) Arch. d. Pharm. 231, 10.

Daten bei der Elementaranalyse und der Raoult'schen Molekulargewichtsbestimmungen gelangte Verfasser zu der Formel $C_{27}H_{40}O_8$, derselben, welche von Arnaud für das aus Tanghinia venifera Poir isolirte Tanghinin aufgestellt worden ist. Von den für das Cerberin charakteristischen Reactionen seien nachfolgende erwähnt. Basisches Bleiacetat giebt, zumal bei Zusatz von wenig Ammoniak, ein weisses Präcipitat. Kochen mit verdünnten anorganischen Säuren färbt die Flüssigkeit citronengelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt Cerberin erst orangeroth, dann gelb-violett, blau. Concentrirte Schwefelsäure und Thymol, α-Naphtol oder Glykocholsäure geben mit Cerberin die für Zucker, Glykoside und aromatische Aldehyde charakteristische Roth- bez. Violettfärbung. Auch mit conc. Schwefelsäure und Aldehyden, wie Furfurol, Anisaldehyd, Homosalicylaldehyd, Vanillin, Heliotropin und Opiansäure liefert das Cerberin charakteristische Farbenerscheinungen. Die vorgenommene Spaltung zeigt, dass in dem Cerberin ein Glykosid vorliegt, das in einen neuen Körper, das Cerberetin und Glykose zerfällt. Zur Ausführung dieser Spaltung wurde Cerberin mit verdünnter Schwefelsäure und 70 %igem Alkohol im eingeschlossenen Rohre im kochenden Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt, wodurch Lösung unter Gelbfärbung der Flüssigkeit eintrat. Aus dieser Lösung lässt sich das Cerberetin durch Vermischen mit Wasser ausfällen. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Cerberetin stellt ein citronengelbes, amorphes Pulver vom Schmelzpuncte 85,5° dar. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, in Petroleumäther, dagegen wird es gelöst von Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol. Optisch erweist sich das Spaltungsproduct als inactiv, während es allerdings, wie Versuche an Fröschen lehrten, die giftige Eigenschaft des Cerberins beibehalten hat. Unterscheiden lässt sich das Cerberetin von dem Cerberin vornehmlich durch seine intensiv gelbe Farbe, die sogar bei einer alkoholischen Lösung 1 : 5000 noch deutlich wahrnehmbar ist, sowie durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure (erst roth, dann braun oder trübviolett). Nach der Elementaranalyse und nach Molekulargewichtsbestimmungen scheint dem Cerberetin die Formel $C_{19}H_{26}O_4$ zuzukommen. Dass in erwähntem Spaltungsproducte ein Phenol oder Phenolderivat vorliegt, konnte bisher noch nicht sicher nachgewiesen werden, sowie auch andrerseits wegen Mangel an Material vorderhand die Frage noch unentschieden ist, ob ausser dem Cerberetin und der Glykose noch andere Spaltungsproducte entstehen bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure. Der schon oben erwähnte Umstand, dass Cerberin und Tanghinin, beides Bestandtheile naheverwandter Pflanzen derselben Familie, dieselbe procentische Zusammensetzung zeigen sowie der weitere Umstand, dass genannte Körper auch in der Natur ihrer physiologischen Wirkung grosse Aehnlichkeit besitzen, veranlasste den Verfasser zu der Frage, ob diese zwei Stoffe identisch oder isomer seien. Die Nichtidentität dieser beiden Körper ergiebt sich aus der Verschiedenheit ihrer Krystallform,

ihrer Schmelzpuncte, ihrer optischen Drehung sowie ihrer Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Alkohol. Da Zotos in seiner oben erwähnten Dissertation das Cerberin identisch annimmt mit dem aus Cerbera Thevetia L. isolirten Thevetin, so prüft Plugge auch diese beiden Stoffe auf ihre Identität und findet hier nicht nur Abweichungen in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihrer procentischen Zusammensetzung. Bezüglich der physiologischen Wirkung des Cerberins erwähnt Verfasser den Einfluss auf das Herz, der sich bei Fröschen in anfangs kräftigen Diastolen und Systolen des Ventrikels, danach in den charakteristischen sog. peristaltischen Bewegungen des Herzens und endlich in einem Stillstande in Systole der Kammer, dem bald der Busen folgt, zu erkennen giebt.

Chionanthin ist von Baumert aus der Wurzelrinde von Chionanthus virginica dargestellt und von W. v. Schulz näher untersucht worden. Dasselbe bildet voluminöse, atlasglänzende, schneeweisse Flitter, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. In heissem Wasser und Alkohol ist der Körper leichter löslich. Bei 110° wird das Chionanthin wasserfrei, bei höherer Temperatur wird es rothviolett und schmilzt zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse zusammen. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{22}H_{28}O_{10}$. Von verdünnten Säuren wird es in Dextrose und einen rothbraunen, unter 110° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol leicht löslichen, harzigen Körper gespalten. Dabei tritt ein starker, nach Perubalsam erinnernder Geruch zu Tage. Auf die Blutkörperchen wirkt das Chionanthin nicht lösend ein. Die Reactionen der Saponinsubstanzen giebt es nicht, ebensowenig erhielt der Verf. nach dem Verfahren zur Darstellung der Saponine aus der Chionanthusrinde einen saponinähnlichen Körper [1]).

Ueber *einige Derivate des Digitogenins* berichtete H. Kiliani [2]).

Für die *Darstellung von reinem Digitonin* schlägt H. Kiliani [3]) nachfolgenden Weg vor. Das nach der Vorschrift des Verfassers bereitete Rohdigitonin (Ber. chem. Ges. 24, 339) wird in etwa 10 Theilen 85 %igem Alkohol in der Wärme gelöst und die Lösung auf einem auf 45° erwärmten Wasserbade unter Zusatz einiger Krystalle 6 Stunden lang digerirt. Nach höchstens 8 Stunden ist dann die Krystallisation beendet. Man lässt auf dem Wasserbade erkalten, schüttelt um, lässt einige Stunden stehen und kann dann das in schönen Krusten abgeschiedene Glykosid sammeln.

Frangulin. Nach den von Schwabe ausgeführten Untersuchungen kommt dem Glykosid der Faulbaumrinde die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ zu. Der Körper spaltet sich durch Hydrolyse in Emodin, das heisst Trihydroxymethylanthrachinon und Rhamnodulcit.

---

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 579. 2) Arch. d. Pharm. 231, 448. 3) Archiv d. Pharm. 231, 460.

T. E. Thorpe, H. Robinson und A. K. Willer[1]) haben die Schwabe'schen Resultate nachgeprüft. Zur Darstellung des Frangulins erschöpft man die Faulbaumrinde zunächst vermittelst Petroleumäther, um es von Fett und Chlorophyll zu befreien. Die Verfasser empfehlen hierzu einen besonderen, in der Originalabhandlung beschriebenen Apparat. Alsdann zieht man den Rückstand so lange mit Methylalkohol aus, bis die Flüssigkeit ungefärbt abläuft. Das auf diese Weise erhaltene alkoholische Extract wird mit Hülfe von Sand oder schwefelsaurem Baryum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether erschöpft. Nach diesem Verfahren bekommt man anscheinend die besten Resultate. Ist der Aether abdestillirt, versetzt man den dunkelgefärbten Rückstand mit Alkohol. Der grösste Theil Frangulin setzt sich alsdann rasch ab und man erzielt weitere Quantitäten, indem man die filtrirte Flüssigkeit sich selbst überlässt. Das rohe Frangulin wird durch Behandlung mit kochendem Methylalkohol gereinigt. Die ersten, wie die letzten Krystallisationen sind unrein, die mittleren dagegen ziemlich rein und liefern mikroskopisch kleine, glänzende Krystalle. Die weiteren Untersuchungen der Verfasser stimmen für die Schwabe'sche Frangulin-Formel. Hydrolysirt man die alkoholische Lösung durch Kochen mit Salzsäure, so spaltet sich das Frangulin thatsächlich in das in Wasser unlösliche Emodin, das mit dem des Rhabarbers identisch ist, und in einen löslichen, alle Eigenschaften der Rhamnose zeigenden Körper.

Iridin, das Glykosid der Veilchenwurzel. G. de Laire und F. Tiemann[2]) haben in den trockenen Wurzelknollen von Iris florentina ein neues Glykosid von eigenartiger Zusammensetzung aufgefunden. Seine Darstellung ist folgende: Der mit Alhohol bereitete Auszug aus 10 kg gepulverter Veilchenwurzel wird unter Umrühren mit 2 Liter lauwarmen Wassers und 1 Liter eines Gemenges aus Aceton und Chloroform von 0,950 Vol.-Gew. versetzt. Beim ruhigen Stehen trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine untere wässerige, in welcher Traubenzucker, organische Säuren, färbende Materien u. s. w. gelöst sind, und eine obere aceton- und chloroformhaltige, welche den grösseren Theil der in Wasser nicht oder schwer löslichen Bestandtheile des alkoholischen Extractes aufgenommen hat. Das durch Alkohol der Wurzel entzogene Glykosid schwimmt als amorphe weisse Masse in dem dunkel gefärbten Sirup. Man trennt die beiden Schichten durch Decantiren, sammelt die weissen Flocken auf einem Filter, wäscht sie mit wenig heissem Wasser aus und trocknet bei 100°. Das erhaltene weisse Pulver wird behufs Entfernung anhaftender Verunreinigungen mit Aether und Ligroïn gewaschen und durch Umkrystallisiren aus siedendem verdünnten Alkohol (1 Vol. 90 %igen Alkohols auf 2 Vol. Wasser) völlig gereinigt. Das so

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, T. 27, 481. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, No. 14.

gewonnene Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, bildet feine, weisse, sich an feuchter Luft leicht hellgelb färbende, bei 208° schmelzende Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser und etwas leichter in Aceton. Bei Zimmertemperatur nimmt davon 1 Liter Wasser etwa 2 g, 1 Liter Aceton ca. 30 g auf. Die Substanz löst sich nicht in Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform, leicht aber in heissem Alkohol. Chloroform fällt die Lösung des Körpers in Aceton, und das von den Verfassern bei der Darstellung benutzte Gemenge aus Aceton und Chloroform von 0,950 Vol.-Gew. löst davon nur 5 g per Liter auf. Von verdünnten Mineralsäuren wird Iridin bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; bei Einwirkung von wässeriger Alkalilauge werden tiefgelbe Lösungen erhalten, aus denen die Substanz sich durch Säuren nicht mehr abscheiden lässt. Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird das Iridin bei 80—100° nach der Gleichung: $C_{24}H_{26}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_{16}O_8$ in Traubenzucker und eine gut krystallisirende Verbindung zerlegt, welche Verfasser Irigenin nennen. Letzteres wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt. Wasser scheidet es aus alkoholischer Lösung in deutlichen Rhomboëdern ab. Die Krystalle schmelzen bei 186°. Alkohol, Benzol und Chloroform lösen die Substanz leicht beim Erwärmen, Essigäther und Chloroform schon bei Zimmertemperatur. Sie ist dagegen schwer löslich in Wasser und nahezu unlöslich in Aether und Ligroïn. Sie hat die Eigenschaften eines Phenols. Selbst stark verdünnte alkoholische Irigeninlösungen werden durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Alkalilauge löst Irigenin auf, verändert es aber schnell, was sich durch Aufdunkeln der gelben Lösung zu erkennen giebt. Nach kurzer Zeit fällen Säuren aus den alkalischen Lösungen nicht mehr die unveränderte Verbindung, sondern einen amorphen Niederschlag. Beim Erhitzen mit conc. Alkalilauge unter Luftabschluss spaltet sich das Irigenin nach der Gleichung: $C_{18}H_{16}O_8 + 3H_2O = CH_2O_2 + C_{10}H_{12}O_5 + C_7H_8O_4$ in Ameisensäure CH_2O_2, eine aromatische Oxysäure $C_{10}H_{12}O_5$, Iridinsäure, und ein Phenol $C_7H_8O_4$, Iretol. Die Iridinsäure (Dimethanoxy—4. 5—benzenol—3—äthylsäure 1), ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol leicht zu reinigen. Sie bildet farblose, bei 180° schmelzende Prismen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol, wird von kaltem Benzol weniger leicht aufgenommen und ist unlöslich in Ligroïn. Ueber ihren Schmelzpunct erhitzt, spaltet sie sich in Kohlensäure und ein Phenol, welches Verfasser Iridol nennen. Die Iridinsäure ist eine starke Säure, sie verdrängt die Kohlensäure aus den Carbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle und sättigt die Alkalihydrate Molekül für Molekül. Ihre Alkalisalze und das Calciumsalz sind leicht zerfliesslich, das Baryumsalz dagegen krystallisirt gut. Ihre Ester bilden sich leicht beim Durchleiten von Salzsäuregas durch Lösungen der Iridinsäure in den verschiedenen Alkoholen. Iridol (Methyl. 1. dimethanoxy. 4. 5. benzenol. 3.), $C_7H_5(OCH_3)_2(OH)$, erhält man durch trockene

Destillation der Iridinsäure. Bei 200° geht ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage zu grossen, weissen, bei 57° schmelzenden Krystallen erstarrt. Das Iridol ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol, Chloroform und Alkalilauge leicht aufgenommen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Iretol, das dritte Spaltungsproduct des Irigenins (Methanoxy. 2. benzentriol. 1. 2. 5.), $C_7H_8O_4$, kann man in der Weise darstellen, dass man die vor Berührung mit der Luft sorgfältig zu schützende alkalische Lösung der drei Spaltungsproducte mit verd. Schwefelsäure (1 : 2) übersättigt und sofort mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Man filtrirt von dem sich ausscheidenden Kaliumsulfat ab und schüttelt das Filtrat 10—12 Male mit Aether, welcher nur Iretol aufnimmt. Aus den Aetherauszügen darf man den Aether nicht vollständig abdestilliren, sondern man lässt die letzten Aetherantheile an der Luft verdunsten. Das Iretol bleibt dabei als krystallinische Masse zurück und wird durch fractionirtes Fällen mit Chloroform aus der Lösung in Essigäther in weissen, bei 186° schmelzenden Nadeln gewonnen und lässt sich in reinem Zustande auch aus Wasser umkrystallisiren. Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette, schnell in braunroth übergehende Färbung; auf Zusatz von Anilinnitrat, Natriumnitrit und Säure fällt rothes Benzenazoiretol. Durch stärkere Oxydationsmittel wird Iretol in Oxalsäure übergeführt, Alkalien spalten Aceton und Essigsäure ab.

Betreffs der Synthesen aller dieser Körper und der interessanten Betrachtungen, welche Verff. über wahrscheinliche physiologische Beziehung des Iridins und seiner Spaltungsproducte zu den Zuckerarten anstellen, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Convolvulaceenglykoside. N. Kromer[1]) hat sich die Aufgabe gestellt, die Constitution der in der Scammonia- wie Turpethwurzel vorkommenden Harz-Glykoside aufzuklären. Das Scammonin hat der Verfasser nach folgender Methode dargestellt: 5 kg grobgepulverter Wurzel wurden mit dem fünffachen Volumen Alkohol von 90° übergossen und drei Tage hindurch bei mässiger Wärme macerirt. Die Maceration wurde dreimal nach einander vorgenommen, bis die Colatur auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erkennen liess. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohols im luftverdünnten Raume wurde durch Zusatz von Wasser das Glykosid mit etwaigen Verunreinigungen ausgeschieden und mit heissem Wasser so lange geknetet, bis das Waschwasser neutral reagirte. Zur weiteren Reinigung desselben wurde es nochmals in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf mit Thierkohle bis zur Entfärbung digerirt. Aus dem alkoholischen Filtrate wurde das Glykosid durch Wasser gefällt und aufs Neue mit heissem Wasser

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1892, No. 40 u. f.

ausgewaschen. Das erhaltene Glykosid war vollkommen weiss und liess sich in seidenglänzende Fäden ausziehen. Zur völligen Reinigung desselben wurde es getrocknet und gepulvert, alsdann mit Petroläther so lange gewaschen, bis der abfliessende Petroläther beim Verdunsten keinen fettigen Rückstand hinterliess. Die Ausbeute an Rohglykosid betrug 6,14 %, diejenige des gereinigten 4,06 %. Bei 100° C. färbt sich das Scammonin gelb. Es verbrennt, ohne Rückstand zu hinterlassen, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther und Methylal löslich, in Petroläther und Wasser dagegen unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Scammonin roth, nach längerem Stehen scheiden sich gefärbte Flocken ab, eine Reaction, welche auch anderen Convolvulaceenharzen und auch vielen Alkaloïden und Glykosiden zukommt. Die Untersuchung des in Aether löslichen Glykosids hat folgende Resultate ergeben: 1. Das Scammonin ist ein Säureanhydrid von der Formel: $C_{88}H_{156}O_{42}$. Der Schmelzpunct liegt bei 123,68° C. (corr.), die spec. Drehung ist = — 23,06°. 2. Durch Einwirkung von Alkalien geht das Scammonin unter Wasseraufnahme in die zweibasische Scammonsäure von der Formel: $C_{22}H_{44}O_{13}$ über. Diese Umwandlung geschieht nach folgender Gleichung: $C_{88}H_{156}O_{42} + 10 H_2O = (C_{22}H_{44}O_{13})_4$. Die Scammonsäure ist amorph. Sie stellt einen hellgelben Körper dar, welcher aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und stark sauer reagirt. 3. Die Oxydationsproducte des Scammonins durch Salpetersäure sind: Kohlensäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Buttersäure und eine der Sebacinsäure isomere Säure vom Schmelzpunct 101° C. 4. Kaliumpermanganat oxydirt das Scammonin zu Oxalsäure, Valeriansäure und Scammonolsäure. 5. Mineralsäuren spalten das Scammonin in 2 Mol. Scammonol, 4 Mol. Valeriansäure und in 6 Mol. einer der Mannose nahestehenden Zuckerart. 6. Das Scammonol besitzt den Charakter eines Säureanhydrides, der Schmelzpunct desselben liegt bei 63,77° C. 7. Die Scammonolsäure ist eine einbasische Säure. — Aus dem Verhalten des im Handel vorkommenden Jalapins vermuthet der Verfasser, dass dasselbe nicht aus Jalapa Orizabensis, sondern aus der Scammoniawurzel dargestellt wird. —

Die seit Alters her arzneilich angewendete Turpethwurzel (Ipomoea Turpethum R. Brown) unterscheidet sich von der Scammoniawurzel durch relativ lang gestreckte Harzschläuche, während in letzterer Harzzellen vorkommen, welche in verhältnissmässige kurze Harzschläuche übergehen. Ferner bricht das Holz der Scammoniawurzel leicht in besondere Stränge, während dies bei Turpethwurzel äusserst selten stattfindet. Im Xylem der Wurzel finden sich weite Gefässe mit verholzten Holzfasern, welche im parenchymatischen Gewebe eingebettet sind. Das Parenchym enthält meist Stärke, seltener Krystalle. Die einzelnen Stärkekörner haben eine kugelig abgeplattete Gestalt und liessen bei 500facher Vergrösserung keine Schichtung erkennen. Die Grundmasse des Phloems besteht ebenfalls aus parenchymatischen Zellen, zwischen welchen Siebröhren eingestreut sind. Die Darstellung des Tur-

pethins geschah in ähnlicher Weise wie die des Scammonins. Das erhaltene Glykosid war amorph, in dünner Schicht farblos und stellte, verrieben, ein hellgelbes Pulver dar, welches auf die Schleimhäute des Mundes und der Nase einen unerträglichen Reiz ausübt. In Aether, Petroläther, Benzol ist das Turpethin unlöslich, Chloroform löst kleinere Mengen, Eisessig und Alkohol dagegen nehmen es in grösserer Menge auf, indem vor dem Lösen ein Aufquellen des Turpethins beobachtet wird. In Methylal ist das Turpethin bei Siedehitze leicht löslich. Die Ausbeute an rohem Harz betrug 3,06 %, welche 1,72 % reinem Turpethin entsprachen. Das Turpethin färbt sich analog wie das Scammonin beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure schön roth, diese Mischung wird durch Zusatz von Wasser höher roth, um einer braunschwarzen Färbung Platz zu machen. Die Formel des Turpethins ist $C_{76}H_{128}O_{36}$, der Schmelzpunct liegt bei 146,8° C. Die spec. Drehung ist = — 30,14°. Dieses Glykosid ist somit von dem Scammonin vollkommen verschieden. Der Verfasser hat ferner folgendes festgestellt: 1. Das Turpethin geht durch Behandlung mit Alkalien in die zweibasische Turpethinsäure über, welche mit der Scammoninsäure nicht zu identificiren ist. 2. Durch Salpetersäure vom spec. Gew 1,38 zerfällt das Turpethin in: Kohlensäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure (Schmelzpunct 124,3° C.). 3. Kaliumpermanganat wirkt auf Turpethin in der Weise ein, dass Oxalsäure, Isobuttersäure und Turpetholsäure entstehen. 4. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Turpethin in 1 Mol. Isobuttersäure, 1 Mol. Turpethol und 3 Mol. Traubenzucker. 5. Turpethol und Turpetholsäure unterscheiden sich von dem Scammonol und der Scammonolsäure nicht nur durch das physikalische Verhalten und die procentische Zusammensetzung, sondern auch durch die aus ihnen hervorgehenden Sebacinsäuren. — Während nach der bisherigen Ansicht die Convolvulaceenglykoside als Paarlinge des Zuckers mit 1 Atom eines fettartigen Körpers angesehen werden, glaubt der Verfasser jene als Verbindungen des Zuckers mit den Körpern der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_3$ bezw. $C_nH_{2n}O_4$ und $C_nH_{2n}O_2$ auffassen zu können. Hierbei ist es wesentlich, dass die betreffenden flüchtigen Säuren ihrer Eigenschaft und Quantität nach, bei den einzelnen Glykosiden verschieden sind, ein Umstand, der bei der Erörterung der Constitution dieser Körper von grosser Wichtigkeit zu sein scheint.

Auch das *Glykosid der Ipomoea pandurata* hat N. Kromer[1]) untersucht. Ipomoea pandurata Meyer hat eine längliche Wurzel, ist cylindrisch, 2—3 Fuss lang, 1 bis mehrere Zoll dick, plötzlich aber zur Dicke eines Fingers verdünnt und exsudirt, in frischem Zustande zerschnitten, einen harzigen Milchsaft Getrocknet ist sie aussen graubraun, innen grauweiss, mit harzigen Massen durchsetzt und kommt in Längs- und Querstücken in den Handel. Von der Scammonia- und Turpethwurzel unterscheidet sich die

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 1 u. ff.

Ipomoeawurzel dadurch, dass die selbstständigen Gefässstränge, welche die Wurzel durchsetzen, eine gewisse radiale Regelmässigkeit in der Anordnung erkennen lassen. Die Gefässe sind in einem stärkehaltigen Parenchym, in welchem morgensternförmige Kalkoxalatdrusen reichlich vorkommen, eingebettet. Die Stärkekörner sind äusserst klein und lassen auch bei stärkerer Vergrösserung keine Schichtung erkennen. Im Rindenparenchym kommen sowohl Gefässe als auch Milchsaftzellen vor. Die Darstellung des Glykosids geschah nach der für die Convolvulaceenglykoside üblichen Methode (s. oben). Das vom Verfasser Ipomein genannte Glykosid ist in dünner Schicht farblos und lässt sich zu einem weissen Pulver verreiben. Dasselbe ist in Aether, Petroläther, Benzol und Chloroform unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht, in Methylal und Aceton in der Kälte schwerer, in der Wärme leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Glykosid roth. Die Färbung verschwindet allmählich und wird durch Zusatz von Natronlauge wieder hervorgebracht, um dann ziemlich beständig zu bleiben. Der Schmelzpunct liegt bei 170° C. Die spec. Drehung ist = — 32,62°. Von dem Jalapin und Scammonin unterscheidet sich dieser Körper durch seine Unlöslichkeit in Aether und durch sein physikalisches Verhalten. Die weiteren Untersuchungsresultate sind folgende: 1. Das Ipomoein wird durch Einwirkung von Basen in eine flüchtige Säure der Formel $C_5H_8O_2$ (β-Methylcrotonsäure?) und Ipomoeinsäure gespalten: $C_{78}H_{132}O_{36} + 2Ba(OH)_2 = (C_5H_7O_2)_2Ba + (C_{34}H_{61}O_{18})_2Ba$. 2. Die Ipomoeinsäure ist einbasisch und besitzt den Charakter einer Glykosidsäure. 3. Mineralsäuren spalten die Ipomoeinsäure in Ipomeolsäure und Zucker, das Ipomein aber in Ipomeolsäure, Zucker und eine flüchtige Säure von der Formel $C_5H_8O_2$. $C_{34}H_{62}O_{18} + 3H_2O = C_{16}H_{32}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$. — $C_{78}H_{132}O_{36} + 10H_2O = (C_5H_8O_2)_5 + C_{16}H_{32}O_3 + (C_6H_{12}O_6)_6$. 4. Die Ipomeolsäure ist einbasisch von der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_3$. 5. Salpetersäure oxydirt das Ipomoein in eine Sebacinsäure vom Schmelzpunct 98,6° C. und eine Valeriansäure.

Bei der *trockenen Destillation des Jalapins* wurde von Klimenko und Bandalin[1]) eine dickflüssige Masse von rothbrauner Farbe erhalten. Dieselbe liess sich bei der fractionirten Destillation in folgende Producte zerlegen: Essigsäure, Tiglinsäure, Palmitinsäure.

Podophyllinum purissimum, von reingelber, heller Farbe, wird aus dem Pharmakopöepräparat hergestellt, indem man die harzigen, in Aether unlöslichen Bestandtheile desselben nach Möglichkeit entfernt. Prüfung: 1 Th. Podophyllin. puriss., in 2 Th. Weingeist gelöst und mit 10 Th. Aether versetzt, muss eine klare, gelbliche Lösung geben. Lösungen, welche nach dem Zusatze des Aethers trübe werden oder gar Harz abscheiden, können auf die Bezeichnung Podophyllin. puriss. keinen Anspruch erheben.[2])

1) Chemiker-Ztg. 1893, 17, 997. 2) Ber. von E. Merck 1893, Jan.

Santonin. Die vom Arzneibuche vorgeschriebene *Identitätsreaction* mittelst Schwefelsäure und Eisenchlorid gelingt nicht immer mit voller Zuverlässigkeit und es sind schon mehrfach Vorschläge bezüglich der zweckmässigsten Ausführung derselben gemacht worden. Stadelmann [1]) empfiehlt so zu verfahren, dass man das Santonin in Schwefelsäure löst, in einem zweiten Cylinder etwa $^1/_2$ Tropfen Eisenchloridlösung mit 1 cc Wasser mischt und nun rasch zusammengiesst. Obgleich sich die Mischung ziemlich erhitzt, tritt nur gelbe Färbung ein, wird aber die Erwärmung einige Secunden durch eine Weingeistflamme unterstützt, so färbt sich die Mischung schön violett.

Zwei neue Santoninreactionen giebt J. Schermer [2]) an. 1. Mischt man etwas Santonin mit Cyankalium und erwärmt bis zum Schmelzen, so nimmt das Gemisch eine rothe Farbe an, die schnell in braungelb übergeht. Die mit Wasser oder Kalilauge aufgenommene Schmelze giebt eine braune, stark grün fluorescirende Lösung. 2. Beim Zusammenschmelzen von Santonin mit Kaliumhydroxyd wird das erstere roth; beim weiteren Erwärmen wird die Farbe dunkler. Die in Wasser gelöste Schmelze ist zunächst roth, wird dann braungelb, endlich gelb. — Die letztere Reaction ist eine Modification der bekannten mit spirituöser Kalilauge.

Ein *neues Isomeres des Santonins und der santonigen Säure* hat A. Andreocci [3]) untersucht. Das Santonin löst sich in rauchender Salzsäure auf und kann durch Wasser unverändert ausgefällt werden. Lässt man aber die Lösung einige Tage an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich nach und nach eine krystallinische, schwach rosa gefärbte Substanz aus. Abfiltrirt, mit rauchender Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und wiederholt aus siedendem Alkohol krystallisirt bildet sie kleine weisse Nädelchen, unlöslich in Wasser und Salzsäure, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol. Die Elementaranalyse und die ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichts ergab die Formel $C_{15}H_{18}O_3$. Der Körper ist also wirklich isomer mit dem Santonin und unterscheidet sich von diesem durch alle physikalischen Eigenschaften und besonders durch das specifische Drehungsvermögen von + 112°, während das des Santonins — 173° ist. Er ist löslich in den Aetz- und Erdalkalien und bildet Salze der Oxysäure $C_{15}H_{20}O_4$. Durch nascirenden Wasserstoff wird das isomere Santonin verwandelt in ein Isomeres der von Cannizzaro untersuchten santonigen Säure $C_{15}H_{20}O_3$. Das Isomere ist linksdrehend — 53,3, während die santonige Säure + 74,9 rechtsdrehend ist.

Saponin und das der Kornrade im Besonderen. Einer längeren Arbeit von Kobert [4]) entnehmen wir nachstehende Mittheilungen: Unter den Namen Saponinsubstanzen fasst man eine

---

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1892, 70. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. durch Apoth. Ztg. 1893, 77. 3) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 26, 1373. 4) Pharm. Post 1892, 1189 u. 1261.

grosse Zahl von glykosidischen Stoffen zusammen, welche das Gemeinsame haben, dass sie fein vertheilte Niederschläge sehr am Absetzen hindern, dass sie in wässeriger Lösung stark schäumen, kratzend schmecken, in der Nase Niesen erregen und in Berührung mit Blutkörperchen diese auflösen, aber vom Darmcanal aus in unzersetzter Form nur wenig oder gar nicht resorbirt werden. Chemisch betrachtet gehören die Saponinsubstanzen zu mehreren Reihen, von denen namentlich die eine mit der von Kobert aufgestellten allgemeinen Formel $C_n H_{2n-8} O_{10}$ recht viele Glieder hat:

n = 17; $C_{17} H_{26} O_{10}$: Saponin von Rochleder u. Schwarz; Senegin von Kruskal u. Kobert; Quillaja-Sapotoxin; Sapindus-Sapotoxin; Gypsophila-Sapotoxin; Agrostemma-Sapotoxin.

n = 18; $C_{18} H_{28} O_{10}$: Saponin von Rochleder u. Payr; Digitonin von Schmiedeberg; Saporubrin; Senegin von v. Schulz u. Kobert; Assamin.

n = 19; $C_{19} H_{30} O_{10}$: Saponin von Christophson und von Ed. Stütz; Quillajasäure von Kobert; Polygalasäure; Herniaria-Saponin.

n = 20; $C_{20} H_{32} O_{10}$: Cyclamin; Digitonin von Paschkis; Quillajasäure von Merck; Sassaparille-Saponin.

n = 22; $C_{22} H_{36} O_{10}$: Sarsasaponin; ein Senegabestandtheil.

n = 26; $C_{26} H_{44} O_{10}$: Parillin.

n = 29; $C_{29} H_{50} O_{10}$: Melanthin.

In vorstehender Tabelle nicht enthalten, aber doch vielleicht zu den Saponinsubstanzen gehörend sind noch Dulcamarin, $C_{22}H_{34}O_{10}$; Syringin, $C_{17} H_{26} O_{10}$; Paridin, $C_{16} H_{28} O_7$. Nach einer eingehenden Schilderung der zahlreichen Methoden zur Darstellung der mit den verschiedensten Namen belegten Saponinsubstanzen erklärt Kobert die Methoden, welche Barytwasser zur Reinigung verwenden, wie z. B. die von Rochleder-Payr und die von Stütz, als werthlos, weil durch dieses Reagens die Wirksamkeit (Giftigkeit) des Saponins aufgehoben wird. Zur Darstellung von Saponin aus den Kornradesamen haben Kobert und Kruskal folgende Methode ausgearbeitet: Zu einem feinen Mehle vermahlene Kornradesamen werden mehrere Male am Rückflusskühler 3 bis 4 Stunden lang mit 50 %ig. Alkohol ausgekocht, der gelblich gefärbte Auszug wird abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der filtrirte Rückstand mit einem Ueberschuss von Magnesia (10 bis 15 g auf 100 g Kornrademehl) zur Trockne gebracht. Die trockene gepulverte Masse wird mit absolutem Alkohol ausgekocht und der Auszug mit Aether versetzt; es scheiden sich hierbei die Saponinsubstanzen (Agrostemma-Sapotoxin) in weissen Flocken aus, die abfiltrirt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zu Pulver zerrieben werden. Nach einer anderen Methode derselben Forscher wird der gemahlene Kornradesamen mit destillirtem Wasser 3 Stunden lang im Dampfbade erhitzt, der Brei mit 96 %ig. Alkohol gefällt, diese Extraction nochmals wiederholt, die alkoholischen Flüssigkeiten vermischt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Bleiacetat versetzt. Das Filtrat wird eingedampft,

mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag auf einem Filter erst mit bleiessighaltigem Wasser, dann mit verdünntem Alkohol, zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wird nun in verdünntem Alkohol aufgerührt, die Hauptmenge des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure, der Rest durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wird zum Sirup eingedampft, mit einem Gemisch von 4 Th. Chloroform und 1 Th. Alkohol heiss aufgenommen und dieses Filtrat mit Aether versetzt und kühl gestellt. Die sich ausscheidenden weissen Flocken werden auf einem Filter gesammelt, über Schwefelsäure getrocknet und zu Pulver zerrieben.

VIII. Farbstoffe.

Der *Farbstoff der Pollen* ist nach Bertrand und Poirault[1]) mit dem Carotin identisch. Der gesammte Farbstoff findet sich in dem dicken Oele, das die Oberfläche der Pollenkörner, oft zu Tropfen vereinigt, bedeckt. Diese werden durch Schwefelsäure blau gefärbt, während die Membran nur gelb gefärbt wird. Trockne Pollen, wie sie bei den Urticeen und Gramineen vorhanden sind, enthalten kein Carotin. In den völlig entwickelten Pollen ist die Carotinmenge des Ueberzuges bedeutend. Das carotinhaltige Oel wird in Glycerin entfärbt, wobei sich intensiv rothe kleine Krystalle absetzen, die nicht Carotin sind.

Ueber den *Cochenillefarbstoff;* von W. v. Miller und G. Rohde.[2])

Pyoktaninum caeruleum. Gegenüber dem früher erhobenen Vorwurf, dass das Pyoktanin kein chemisch reiner Körper sei, betont E. Merck[3]), dass das von ihm gegenwärtig in den Handel gebrachte Pyoktaninum caeruleum crystallisatum ein chemisch absolut reiner und constant zusammengesetzter Körper ist.

IX. Eiweissstoffe und Fermente.

In den Annals of Botany hat J. R. Green[4]) eine ausführliche Abhandlung über die *vegetabilischen Fermente* veröffentlicht, auf welche näher einzugehen über die dem Zwecke dieser Berichte gesteckten Grenzen herausgehen hiesse. Green unterscheidet vier Gruppen von Enzymen, je nachdem diese bestimmte chemische Abtheilungen angreifen, woneben dann noch einzelne Fermente für specielle Substanzen, wie z. B. das Enzym im Tabacksstengel, das nach Springer Nitrate zersetzt und Buttersäure auf Kosten von Zucker bildet, sich in Pflanzen finden. Unter den vier Hauptgruppen umfasst die erste diejenigen Enzyme, welche Kohlenhydrate angreifen (die verschiedenen Diastasen, das Inulin verwandelnde Ferment, die Invertase u. a. m.), das zweite die auf Glykoside zersetzend wirkenden, wie Erythrozym, Myrosin,

1) Compt. rend. 1893, T. CXV. 828. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 2647. 3) Ber. von E. Merck 1893, Jan. 4) Durch Pharm. Ztg. 1893, 413.

Emulsin und Rhamnose, die dritte die proteohydrolytische Gruppe, wohin das vegetabilische Pepsin, Trypsin und Laab gehören, endlich die vierte das die Fette zersetzende Enzym.

In den reifen Ananas hat Chittenden[1]) mehrere *eiweissverdauende Fermente* und ein nach Art des Labs die Milch coagulirendes Ferment constatirt. Zwei als Ferment wirkende Eiweisskörper lassen sich aus dem sauren Safte durch Erhitzen auf 75° bezw. auf 100° erhalten, ein drittes wird durch Erhitzen nicht coagulirt, aber durch Essigsäure und Kaliumferrocyanid. Die eiweissverdauende Wirkung des Saftes ist im neutralen Zustande am stärksten, tritt aber auch bei saurer und alkalischer Reaction hervor.

Beiträge zur *Kenntniss des Papaïns* lieferte Frederick Davis.[2]) Das Papaïn gewinnt man aus dem Saft der Carica Papaya durch Behandlung desselben mit Alkohol, Entwässern des entstandenen Niederschlags und Ausziehen des letzteren mit Wasser bei einer Temperatur von 36—40° C. Die einzelnen Handelssorten differiren im Aeussern sehr, am meisten jedoch hinsichtlich ihrer proteolytischen Wirkung, ihre Farbe variirt vom Hellbraun bis zum fast Weissen, je weniger gefärbt das Präparat, um so grösser seine verdauende Kraft. Das Papain ist ein eiweissartiger Körper, der sich von den Peptonen dadurch unterscheidet, dass er weder mit Bleiacetat noch Sublimat einen Niederschlag bildet. Durch Dialyse des Papaïns erhält man es in fast ganz reinem Zustand. Je nach der grösseren oder geringeren Menge Wassers, die zu dem gleichen Gewichte Papaïn und zur gleichen Menge des zu verdauenden Fibrins oder Eiweisses gewonnen wird, ändern sich die Endresultate sehr, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Vers.	Eiweiss	Papain	Salzsäure	Wasser	Zeitdauer	Temp.	Lösung	Verdaut	Rückstand
I.	3,0	0,25 g	—	100 cc	48 Stunden	35° C.	neutral	1,935	1,065
II.	3,0	3,0 g	—	50 cc	38 Stunden	35° C.	neutral	1,785	1,215
III.	3,0	0,3 g	0,005 %	500 cc	48 Stunden	35° C.	—	2,005	0,995
IV.	3,0	0,3 g	0,05 %	500 cc	48 Stunden	35° C.	—	Nichts	3,00

Bei einem höheren Säurezusatz geht also, wie Versuch IV. beweist, keine Umwandlung in Peptone vor sich, deren Gegenwart beziehungsweise Nichtgegenwart durch die Kupferprobe festgestellt wurde. Was nun die Verdauungskraft in alkalischer Lösung anbelangt, so wurde ermittelt, dass dieselbe zunimmt, falls

1) Pharm. Journ. Transact. 1893, 125. 2) The Chem. and Drugg 1893, Vol. XLIII, No. 696, 292.

der Alkaligehalt (Natriumcarbonat) nicht über 25 % hinausgeht:

Vers.	Eiweiss	Papaïn	Natr.-carb.	Wasser	Zeitdauer	Temp.	Lösung	Verdaut	Rückstand
V.	3,0 g	0,3 g	0,25 %	100 cc	48 Stunden	35° C.	—	2,358	0,642
VI.	3,0 g	0,3 g	0,20 %	500 cc	48 Stunden	35° C.	—	2,507	0,493

Flüssigkeit mit einem höheren Procent Alkalisalz erzielte obige günstige Resultate keineswegs. Lebendes Gewebe wird nach dem Verfasser von Papaïn nicht verdaut, wohl aber wirkte letzteres auf Frösche giftig. Die durch die Wirkung des Papaïns auf Proteide entstehenden Gährungsproducte sind, wie schon Sidney Martin andeutete, zunächst verschiedene Amidosäuren, Tyrosin, Leucin und in letzter Linie Indol.

Papaïn Reuss, hergestellt von der Firma Böhringer u. Reuss in Cannstatt a. N., ist ein weissgelbes, lockeres Pulver von schwach leimartigem, bitterlichem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Nach Angabe der Fabrik verwandelt 0,1 g Papaïn 10 g coagulirtes Eiweiss (Sieb No. 1) in 100 cc Wasser vertheilt bei 40 bis 50° innerhalb 2 Stunden in eine opalescirende milchige Flüssigkeit, in der nennenswerthe Spuren von unverändertem Eiweiss nicht nachzuweisen sind. Die gleiche eiweisslösende Kraft entfaltet das Papaïn in alkalischer Lösung; in schwach saurem Wasser wird das Eiweiss durch das Papaïn in 2 Stunden vollkommen klar aufgelöst.[1])

Das *Papayotin* hat bekanntlich die Eigenschaft, Eiweisssubstanzen zu verdauen. A. Hirschler[2]) stellte fest, dass durch schwache Ansäuerung der Papayasaftlösung die Verdauung befördert, durch schwacher Alkalisirung unterdrückt wird. Das Optimum der Papayaverdauung liegt bei 0,5 ‰ Salzsäure. Die Verdauung in alkalischer Flüssigkeit ist sehr schwach, und oberhalb 0,25 ‰ kaum mehr merklich. Als intermediäres Verdauungsproduct findet sich Globulin, dessen Bildung einen verschiedenen Verlauf hat; je nachdem man die Verdauung schnell zu Ende führt oder das Fibrin einer protahirten Verdauung unterwirft. In neutralen oder schwach sauren Lösungen konnte bei der Papayaverdauung des Fibrins noch ½ oder 1 Stunde eine eminente Globulinreaction erzielt werden. Nach 4 Stunden war sie bereits schwächer, nach 6 Stunden kaum mehr merklich. Der Coagulationspunct des Globulins zeigt je nach der Concentration der Salzlösung wesentliche Schwankungen. Aus seinen diesbezüglichen Untersuchungen zieht Verf. den allgemeinen Schluss, dass auf die Trübung und

1) Pharm. Centralh. 1893, 562. 2) Ungar. Arch. f. Med. I. Bd Heft 5 u. 6.

Coagulation von Eiweisslösungen bezügliche und ohne eine genaue Kenntniss des Salzgehaltes der Lösung gewonnene Angaben noch kein Recht dazu geben, diese oder jene Eiweissverbindungen als selbstständige Individuen zu betrachten. Man muss vielmehr zuvor das Verhalten der betreffenden Eiweissverbindung bei wechselnder Concentration und wechselndem Salzgehalte ihrer Lösung zum Gegenstande der Beobachtung machen.

Eine *Peptonverbindung mit Quecksilberchlorid* wurde von Paal[1]) hergestellt und bereits 1890 zur Anwendung gegen Syphilis empfohlen; trotz der von Hüfler gemachten guten Erfahrungen mit diesem Mittel, fand dasselbe keine weitere Verbreitung und es verdient daher eine Mittheilung von Einhorn ein besonderes Interesse. Der Autor hat mit dem Hydr. glutino-peptonatum ca. 3000 Injectionen vorgenommen, er rühmt die Schmerzlosigkeit, die prompte Wirkung, die leichte Resorbirbarkeit und das fast vollständige Fehlen von Nebensymptomen. Es wird pro die 1 cm = 0,1 Sublimat intramuskulär injicirt; um Dauerwirkung zu erzielen, wurden nie unter 25 Injectionen gemacht; die Leistungsfähigkeit des Mittels wurde bei allen Formen der Lues erprobt, und der Autor kommt zu dem Schlusse, dass das erwähnte Präparat das wirksamste Antilueticum genannt werden kann, welches den Aerzten zur weiteren Prüfung zu empfehlen sei; es wird von Kalle u. Co. in den Handel gebracht.

Ueber *Somatose, ein neues Albumosenpräparat;* von F. Goldmann.[2]) Eine ausführliche Abhandlung über Zusammensetzung, Eigenschaften, Wirkung und Anwendbarkeit der Somatose.

Die *Somatose* soll nach Hildebrandt[3]) bei subcutaner Injection einer 5—10 %igen Lösung weder locale Reizerscheinungen noch unangenehme Allgemeinwirkungen erzeugen. Nach Injectionen selbst grosser Dosen soll der Harn frei von Albumosen und Peptonen bleiben. — Dem gegenüber warnt Neumeister vor der Anwendung solcher Präparate, da sich alle derartigen Substanzen, subcutan eingeführt, wie Fremdkörper verhalten. Nach Injection kleiner Mengen (0,1 g) beim Kaninchen erscheinen sie nach kurzer Zeit im Harn; innerlich gegeben bewirken diese Präparate regelmässig erhebliche Reizungszustände des Darmcanals. Nach Neumeister sind die Albumosen- und Peptonpräparate für Kranke unter allen Umständen entbehrlich, daher zwecklos und dauernd in grösseren Mengen verabreicht durchaus als schädlich anzusehen, womit auch die Erfahrungen namhafter Kliniker übereinstimmen.

F. Goldmann[4]) tritt den Behauptungen Neumeister's auf Grund selbstangestellter Versuche und der von anderer Seite festgestellten klinischen Erfolge entgegen.

---

1) Durch Apoth. Ztg. 1893, 513. 2) Pharm. Ztg. 1893, 667; s. auch Pharm. Centralh. 1893, 236 u. 626. 3) Deutsche Medicin. Wochenschr.; durch Pharm. Centralh. 1893, 599. 4) Pharm. Centralh. 1893, 625.

Aus einer Abhandlung von L. Portes [1]) über *Pepsine* mögen folgende Mittheilungen an dieser Stelle wiedergegeben werden: „In Frankreich haben wir ein extractförmiges Pepsin, d. h. von der Consistenz eines mehr oder weniger weichen Extractes, von bestimmtem Gehalte (Titer 50, d. h. 1 Th. Pepsin soll 50 Th. frischen, getrockneten Fibrins verdauen), und daneben das sogenannte Pepsinum amylaceum (mit dem Titer 20). Die Verdauungszahl gilt als Minimum, da der Codex die Prüfungsmethode angiebt, durch welche man sich derselben versichern kann. Dieser Titer muss auch vorhanden sein bei den filtrirten Lösungen dieser Producte, da dieselben nach bestimmten Gewichtsverhältnissen aus jenen hergestellt werden müssen. Das fertige Präparat muss den Titer des angewendeten Pepsins haben, denn es ist für uns eine blosse Hypothese, dass Alkohol der einen oder anderen Sorte die Hälfte ihrer verdauenden Kraft nehme. In Deutschland, wo das Arzneibuch keine Darstellungsvorschrift angiebt, schreiben die am meisten autorisirten Bücher vor: Abkratzen der Magenwände, Reinigen des erhaltenen Saftes und Trocknen bei geeigneter Temperatur, dann Mischen mit Milchzucker; oder aber Ausfällen mit Calciumphosphat und nachherige Verdünnung mit einem indifferenten Pulver; oder aber was nach unserer Erfahrung nicht praktisch ist, Ausziehen des Pepsins aus dem Calciumphosphatniederschlag durch eine verdünnte Säure, neues Ausfällen mit Cholesterin und endlich Trennung im sogenannten reinen Zustande durch Fortnahme des Cholesterins mittelst Aether. In England giebt die Pharmakopöe den gereinigten Saft des Magenschleimes an, obwohl es in Wirklichkeit die getrocknete Magenschleimhaut nach dem Waschen mit Aether und Pulverisiren ist, welche den grössten Theil des Handelspepsins ausmacht. In Amerika scheint die am meisten gerühmte, wenn auch nicht am häufigsten befolgte Methode die Ausfällung des Pepsins aus einer schwach salzsauren Maceration von Mägen durch Zusatz eines grossen Ueberschusses Chlornatrium zu sein. — Diesen verschiedenen Darstellungsmethoden entspricht die Verschiedenheit der damit erzielten Präparate, welche sich nicht allein in Bezug auf das Aussehen, sondern was weit wichtiger ist, auf die physiologische Wirksamkeit bezieht. Die Rolle, welche dem Pepsin im Magen zufällt, ist die, zu verdauen, und gleichviel, ob das erhaltene Product diese oder jene Beschaffenheit besitzt, so ist es Nichts, wenn es nicht durch sich selbst verdaut, wenn die filtrirten Lösungen nicht dieselbe Wirkung haben wie die angewendete Substanz. Aber von allen Pepsinen der oben genannten Länder, ist es fast nur das Pepsin der französischen Pharmakopöe, welches beiden Forderungen gerecht wird. Doch ist diese Forderung unerlässlich, weil der Praktiker, wenn er eine klare Lösung braucht, sich nicht darum kümmern zu müssen nöthig haben darf, was

---

1) Journ. de Pharm. et de Chimie XXVII, 5—10; durch Pharm. Ztg. 1893, 46.

auf dem Filter zurückbleibt. Das englische Handelspepsin, in Substanz dem Magen einverleibt, muss einen reellen Effect hervorbringen, denn es hat keinen Grund, sich anders zu verhalten, als es dies im Reagensglase thut. Desgleichen werden die anderen fremden Pepsine, sei es unmittelbar oder nach dem Austrocknen nach Verlauf einer gewissen Zeit, theilweise unlöslich. Stellt man die Versuche mit den Lösungen an, so sind die Filtrate weit entfernt davon, sich wie die Pepsine zu verhalten, aus denen sie bereitet sind. Zuweilen sind dieselben auch ganz wirkungslos, wie dies z. B. bei den etwas alten Salzpepsinen der Fall ist. Ein solches ergab bei der Untersuchung, dass es das 300fache seines Gewichtes an Fibrin unter den im Codex angegebenen Bedindungen verdaute, während seine filtrirte Lösung diese Stärke noch nicht zur Hälfte erreichte. Durch die mikroskopische Untersuchung erwies sich das Pulver als aus Epithelzellen, Bindegewebe, einigen glatten Fasern und amorphen Schleimmassen bestehend. Diese Analyse zeigt uns ein Pepsin von genügender Verdauungskraft, wenn man es so verwendet wie es ist, obwohl es nicht den Titer 1000 besass, für den es ausgegeben wurde; wenn man aber sein Filtrat benutzt, gleichviel wie lange die Maceration zur Erlangung desselben ausgedehnt worden ist, oder besser ein alkoholisches Macerat, so ändert sich die Sachlage gänzlich. Anstatt des Titers 300 hat man nur den von 150 oder zuweilen noch weniger. Der Titer eines unlöslichen oder wenig löslichen Pepsins gestattet also keinerlei Schlüsse auf den Titer seines Filtrates. Ohne Zweifel sind solche Producte nicht werthlos, aber ihre Verwendbarkeit ist keine sichere, wie die Pepsine nach dem französischen Codex. Ihre Verdauungskraft variirt entsprechend ihrer Löslichkeit, ohne dass Beziehungen vorhanden wären zwischen ihrer Unlöslichkeit und dem Product selbst, wie das auch der Fall ist bei dem Pepsinum amylaceum. Ihre Werthbestimmung erfordert sorgfältige Analysen; es genügt nicht allein den Titer des Productes durch eine Anzahl Versuche festzustellen, sondern man muss diese Versuche auch mit dem Product wiederholen, welches durch Filtriren eines Macerates des betreffenden Pepsines mit einem bestimmten Volumen Wasser resultirt. Deshalb können wir nicht einsehen, aus welchem Grunde die Apotheker fremde Pepsine denen der französischen Pharmakopöe vorziehen, welche nur eine einzige Prüfung erfordern und den Vortheil für sich haben, in ihrem Verdauungsvermögen, ihrem Aussehen und ihrer Qualität stets gleichmässig zu sein.

(Das absprechende Urtheil des Verfassers über den Werth nichtfranzösischer Pepsinpräparate gründet sich, wie E. Laves zu Vorstehendem bemerkt, nur auf einen einzigen exacten Verdauungsversuch, und zwar mit einem Präparate, welches Portes selbst als verdorben bezeichnete.)

Die Ausführungen von Portes haben L. Friedländer[1]) An-

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 71.

lass gegeben, sich gleichfalls über die Pepsinfrage auszusprechen. Verf. ist der Ansicht, dass die Forderung eines vollkommen löslichen Pepsins durchaus zeitgemäss sei. Derselbe hat gefunden, dass die Fortschaffung der die Trübung bedingenden organischen Verunreinigungen durch Filtration, die Beseitigung der anorganischen Salze durch Dialyse der empfehlenswertheste Weg ist, um zu befriedigenden Resultaten zu kommen. Zwar ist die Filtration schleimiger Flüssigkeiten und ihre Dialyse mühselig und zeitraubend, aber die Wirkung derartig dargestellter Pepsine wäre doch überraschend. Die ganz reinen, milchzuckerfreien Präparate hätten eine ganz ungeahnte Verdauungskraft und Pepsine bis zur Stärke 1 : 4000 seien auf diesem Wege wiederholt von Friedländer dargestellt worden. Diese enorme, vielleicht noch zu steigernde Peptonisationsfähigkeit wirklich reiner Pepsine lässt die vielfach aufgestellte Hypothese, wonach das Pepsin bei der Verdauung lediglich die Salzsäureübertragung an die Albumosen bewirke, sodann rückgebildet werde und nun von Neuem seine einförmige Thätigkeit aufnehme, als sehr wahrscheinlich zu. — Hinsichtlich der Prüfungsvorschriften der Pharmakopöen für Pepsin ist Friedländer der Ansicht, dass es ebenso überflüssig ist, über die Dauer der normalen Verdauung, d. h. ca. 5 bis 6 Stunden, hinauszugehen, wie geradezu fehlerhaft, diese physiologisch feststehende Zeitdauer willkürlich auf 1 Stunde oder gar 30 Minuten herabzusetzen. Die Pepsinwirkung im Glase und im Organismus sei identisch und verlange gleiche Bedingungen. Wenn die Pharm. Brit. bez. Germ. mit dieser Zeitkürzung eine rigorosere Anforderung an das Pepsin hätten stellen wollen, so sei die Wahl des Mittels eine wissenschaftlich durchaus verfehlte. Das könnte nur erreicht werden durch Vermehrung der Eiweissmenge und bei 6stündiger Dauer durch die Prüfung mit Salpetersäure auf vollständige Peptonisirung. Diese letztere könne auch nur als die wirkliche Beendigung der Verdauung bezeichnet werden. Für eine Prüfung des Pepsins empfiehlt daher Friedländer folgende Bedingungen: Eine bestimmte Menge des fraglichen Pepsins wird in mit Salzsäure versetztem Wasser gelöst und das Filtrat dieser Lösung mit der entsprechenden Menge flüssigen Hühnereiweisses bez. einer Lösung von trockenem Eiweiss 6 Stunden hindurch bei 50° C. digerirt. Nach Verlauf dieser Zeit darf Salpetersäure in der Flüssigkeit keine Trübung erzeugen. — Der Behauptung von Portes, es sei eine „blosse Hypothese", dass Alkohol dem Pepsin die Hälfte seiner verdauenden Kraft nehme, widerspricht Friedländer auf das Entschiedenste. Er giebt zu, dass Flüssigkeiten von kaum in Betracht kommendem Alkoholgehalt, beispielsweise die Mischung zur Prüfung des Pepsinweins nach der französischen Pharmakopöe, bestehend aus 20 g Wein und 60 g Wasser, keine oder nur ganz geringe Abschwächungen der Pepsinwirkung hervorrufen; dagegen machen Flüssigkeiten mit 10 % Alkohol und darüber oder gar, wie Portes vorschlägt, alkoholische Pepsinmacerate das beste Pepsin theilweise oder ganz unwirksam. Das ist keine Hypothese,

sondern eine feststehende Thatsache, von deren Richtigkeit sich Portes durch den Versuch hätte leicht überzeugen können.

Fr. Witte[1]) liess sich in derselben Angelegenheit wie folgt aus: Die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches seien natürlicherweise so lange maassgebend, als sie nicht durch Erscheinen eines neuen Arzneibuches aufgehoben sind, und er halte die Pepsin-Prüfungsmethode des Deutschen Arzneibuches für eine durchaus richtige und zweckmässige. Das Unterscheiden des Verdauungsprocesses und des Peptonisirungsprocesses sei eine missliche Sache und die vollendete Peptonisirung, wie sie das Französische Arzneibuch verlange, sei nicht mit derselben Sicherheit festzustellen, wie die Verdauung. Deshalb solle man die Prüfungsweise des Deutschen Arzneibuches beibehalten. Die Verkürzung der Verdauungsdauer sei ein überaus wichtiges Moment. Die Forderung des Deutschen Arzneibuches, dass das Pepsin sich nicht klar zu lösen brauche, sei sehr mit Bedacht aufgestellt und solle maassgebend bleiben. Dass mit vollkommen klar löslichem Pepsin etwas ganz Neues geschaffen sei, sei ein Grundirrthum, denn in demselben Grade wie die Löslichkeit zunehme, nehme die Wirksamkeit ab. Die Darstellung eines völlig klar löslichen und dennoch vollauf wirksamen Präparates biete grosse Schwierigkeiten, sei aber von einigen Pepsinfabrikanten, darunter von ihm, überwunden. Pepsin darzustellen, welches das 4000fache seines Gewichts an Eiweiss verdaut, sei bereits längst ein überwundener Standpunct. In Deutschland seien Pepsine von so überaus hoher Verdauungskraft nicht gefragt, für Amerika aber, wo man darauf grossen Werth lege, stelle er nicht hygroskopische, geruchfreie, klar lösliche und haltbare Präparate dar, die das 10000fache ihres Gewichts an Eiweiss verdauen. Die in Amerika dargestellten Präparate besitzen zwar durchschnittlich auch eine weit höhere Verdauungskraft als die im deutschen Handel gebräuchlichen Präparate, doch seien dieselben hygroskopisch und nicht geruchfrei. Wirklich rein sei aber keins der bis jetzt im Handel befindlich gewesenen Präparate. Erst in allerletzter Zeit sei es ihm gelungen, völlig reines Pepsin darzustellen, welches übrigens bemerkenswerthe Abweichungen auch in seinen physikalischen Eigenschaften zeige.

Auf den von W. Kinzel erhobenen Einwand, dass die Anforderung des Arzneibuches, dass bei der Pepsinprobe nur „Häutchen" übrig bleiben sollten, den Möglichkeiten nicht ganz und nicht klar entspräche, entgegnet Witte noch, dass in der That ein gutes Pepsin bei dem vorgeschriebenen Lösungsverhältnisse nur Häutchen hinterlasse, und er fügte hinzu, dass insbesondere die Vorschrift des Arzneibuches, zur Prüfung durch ein bestimmtes Sieb geriebenes Eiweiss anzuwenden, durchaus zu empfehlen sei.

L. Friedländer[2]) wendete sich gegen die Ausführungen

1) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 51. 2) ebenda 1893, 51.

Witte's und sprach sich zunächst dahin aus, dass er (Friedl.) die Prüfungsvorschrift der Pharmakopöe durchaus nicht gemildert wissen wolle. Im Gegentheil wäre in der Forderung vollständiger Peptonisation des verwendeten Eiweisses eher eine Verschärfung zu erblicken. Die Missstände der jetzigen Methode findet Redner einmal in der selbst bei Zuhülfenahme eines Siebes wechselnden Zerkleinerung des Eiweisses, andererseits in der unbestimmten Zahl der Umschüttelungen, die während der Prüfungsstunde vorgenommen werden. Beide Momente sind jedoch für den Ausfall der Untersuchungen von grösster Wichtigkeit. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, hat Friedländer vorgeschlagen, flüssiges Eiweiss anzuwenden, die Temperatur auf 50° C., die Dauer der Einwirkung auf 6 Stunden festzusetzen und auf die erfolgte Peptonisation mit Salpetersäure zu reagiren. Was die erreichbare Stärke der Pepsine betrifft, so hat Friedländer mit der Zahl 1 : 4000 nicht den überhaupt möglichen Stärkegrad angeben wollen. Thatsächlich habe er bereits vor 7 Jahren von Parke, Davis & Co.-Detroit das Muster eines Pepsins von der Stärke 1 : 5000 erhalten. Seit jener Zeit hätten dieselben noch viel stärkere Pepsine darzustellen verstanden, und Friedländer besitze Muster 1 : 20000. Damit wäre aber nicht gesagt, dass es nicht noch stärkere Pepsine gäbe. Alle diese Präparate wären klar löslich, geruchlos und nicht hygroskopisch. Friedländer steht persönlich der Darstellung bezw. Bewerthung derartiger Pepsine sehr skeptisch gegenüber. Ueber ein absolut reines Product hinauszugehen ist unmöglich. Die immer höher bezeichneten Stärkegrade erscheinen Friedländer willkürlich und sind ihm nur ein Beweis für die Regeneration des Pepsins bei der Verdauung. Diese Regeneration aber ist ihm ein Fingerzeig dafür, dass es möglich ist, mit kleinen Mengen wirklich reinen Pepsins unberechenbare Mengen Eiweiss zu verdauen, vorausgesetzt, dass man die Störung der Molekularbewegung in Folge Zunahme der Concentration der Verdauungsflüssigkeit durch weiteres Verdünnen beseitigt.

H. Helbing und F. W. Passmore[1]) veröffentlichten die Resultate ihrer Untersuchungen über Pepsine aus der Fabrik von Dr. H. Byk in Berlin. In einer Einleitung über den derzeitigen Stand der Pepsinfrage erörtern die Verfasser die Anforderungen, welche die Pharmakopöen Englands, Deutschlands, Frankreichs und Italiens in der Prüfung des Pepsins aufstellen. Ph. Brit. verlangt, dass 2 Th. Pepsin in 30 Th. angesäuerten Wassers 100 Th. coagulirtes Eiweiss bei 54,4° C. in einer halben Stunde vollständig lösen. Das Sieb, durch welches das Eiweiss zur Ausführung der Probe gebracht sein soll, muss 36 Maschen auf einen Zoll enthalten. Pharm. Germ. III verlangt, dass ein Theil Pepsin in 1000 Theilen angesäuerten Wassers 100 Th. coagulirtes Eiweiss bei 45° C. in einer Stunde bis auf geringe Häute löse. Das Sieb soll 10 Maschen auf 1 cc enthalten. Pharm. Ital.

1) Pharm. Record XIV; Apoth. Ztg. 1893, 102.

will, dass 1 Theil Pepsin 20 Th. Eiweiss in 12 Stunden, die Pharm. Gallic. will, dass 1 Theil Pepsin 20 Theile Blut-Fibrin in 6 Stunden lösen solle. Die Ph. B. stellt also die höchsten Anforderungen in Bezug auf die Zeitdauer, die Pharm. Germ. in Bezug auf die Menge des zu lösenden Eiweisses. — Die Verfasser ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass die Prüfung, welche das Deutsche Arzneibuch für Pepsin vorschreibt, die empfehlenswertheste ist, dass (wie in der englischen Probe) die Flüssigkeitsmenge nicht zu gering sein soll, und dass die Zeit von einer halben Stunde eigentlich zu kurz ist. Eine Stunde sei eine ausreichende Zeit. Bei Ausführung der Probe sei am wesentlichsten, einerseits, dass die Mischung häufig bewegt werde, andererseits, dass das Eiweiss möglichst fein zerrieben und nicht etwa nur durch ein gröberes Sieb gedrückt sei. Weniger ausschlaggebend sei die Zeitdauer der Erhitzung des Eiweisses. (Ueber die Ergebnisse der Untersuchung der von den Verfassern untersuchten Pepsine siehe die Originalabhandlung).

Gegen die Angabe von Helbing und Passmore, dass Pepsin „Byk“ bei der Prüfung nach Vorschrift der Ph. Brit. und Ph. G. III die angegebene Menge Eiweiss in 1/2 bezw. 1 Stunde nicht nur verflüssigt, sondern sogar vollständig peptonisirt haben soll, so dass Salpetersäure in der betr. Flüssigkeit keine Trübung mehr erzeugte, wendet sich L. Friedländer.[1]) Weder Pepsin „Byk“, noch irgend ein anderes Handelspepsin, selbst wenn man seine Menge verzehnfacht, ist im Stande, in 1/2 bezw. 1 Stunde 10 g Eiweiss zu peptonisiren. 0,1 g Pepsin Ph. G. III leistet diese Arbeit überhaupt nie, weder in 1, noch in 12 Stunden. Es gehören mindestens, wie Friedländer's Versuche lehren, 0,2 g Pepsin dazu, um 10 g Eiweiss in ca. 6 Stunden in Pepton zu verwandeln. Die Peptonisation ist eben ein Vorgang, der der Verflüssigung des Eiweisses folgt, also nie mit derselben zu gleicher Zeit sich vollziehen kann, und selbst bei Zuhülfenahme stärkster absoluter Pepsine mindestens einen Zeitraum von 4—6 Stunden erfordert.

H. Helbing und F. W. Passmore[2]) erklären dem gegenüber, dass sie sich der Unterschiede zwischen Verflüssigung und Peptonisirung von Eiweiss durch Pepsin wohl bewusst waren und bei ihren Untersuchungen nicht ausser Acht gelassen hätten. Wie aus ihrer Arbeit hervorgehe, hätten sie sogar versucht, ob sich die Menge des bei der Peptonisirung von Eiweiss gebildeten Zwischenproducts Syntonin nicht zur Ausarbeitung einer Prüfungsmethode für Pepsin eigne. Sie haben dabei die Bestimmung dieses Zwischenproducts am Ende der officiell vorgeschriebenen Verdauungsperiode vorgenommen, waren sich also voll bewusst, dass die Peptonisirung des Eiweisses in der vorgeschriebenen Zeit keine ganz vollendete war. H. u. P. haben sogar zur Ausschliessung jeden Irrthums die Versuche mit Pepsin Byk Ph. G. wiederholt und finden auch jetzt wie zuvor, dass nach einer Stunde ein

1) Apoth. Ztg. 1893, 118. 2) ebenda 149.

Zusatz von Salpetersäure nur eine kaum merkliche Opalescenz bewirkt, die erst bei längerem Stehen sich klärt und eine Spur Niederschlag absetzt, dass also das Byk'sche Pepsin diesbezüglich viele Handelspräparate weit übertrifft.

Zu dieser Mittheilung bemerkt L. Friedländer[1]): Der Nachweis des Syntonins ist gerade ein Beweis dafür, dass die Verdauungsflüssigkeit unverändertes Eiweiss enthalte, denn wozu wohl Sieden und Filtration? War aber diese Flüssigkeit eiweisshaltig, so musste auch HNO_3 eine Ausscheidung hervorrufen und die gegentheilige Behauptung war eine irrige. Uebrigens zeigt ja die Wiederholung des Versuchs, dass es H. und P. gelungen ist, „Opalescenz“ und beim Stehenlassen „Spuren eines Niederschlags“ zu beobachten. Verwendet man statt weniger Tropfen HNO_3 einen reichlichen Ueberschuss und schichtet man die Verdauungsflüssigkeit über starker Salpetersäure, so wird wohl der etwas unbestimmte Begriff der „Opalescenz“ dem concreteren des „Niederschlags“ weichen müssen und damit sich gleichzeitig die Ueberlegenheit des Pepsin Byk von selbst modificiren. Die Umwandlung des Eiweisses zu Pepton innerhalb $^1/_2$ bezw. 1 Stunde gehört eben zu den Unmöglichkeiten.

In Amerika lenkt man jetzt die Aufmerksamkeit auf die *bacteriologische Reinheit des Pepsins*, ohne diese jedoch durch Darstellung sogenannter aseptischer Pepsine zu erzielen. Adolf Gehrmann untersuchte laut Medical Standard[2]) elf käufliche Pepsine und fand in allen Fällen ein üppiges Wachsthum auf den geimpften Agarplatten. Sogenannte aseptische Pepsine waren zwar sehr rein, aber nicht aseptisch. Derselbe Autor macht darauf aufmerksam, dass es überhaupt keine Methode gebe, um Pepsin aseptisch machen zu können. Durch Erhitzen bis zu der Temperatur, in welcher Keime sicher zerstört werden, zersetzt es sich, und in Berührung mit antiseptischen Mitteln, selbst mit Alkohol, wird es ebenfalls unbrauchbar. Zugleich aber bildet es durch seine Zusammensetzung und Beschaffenheit für Mikroorganismen einen sehr geeigneten Nährboden.

Pepsinlösungen lassen sich bekanntlich nur schwer filtriren, weil das Pepsin den Lösungen eine gewisse Zähflüssigkeit ertheilt. Zur Abstellung dieses Uebelstandes empfiehlt Wearn[3]) diesen Lösungen Milchzucker zuzusetzen, welcher ohne sich zu lösen, die Filtration erleichtern soll. In diesem Falle würde die Wirkung des Milchzuckers eine rein mechanische sein, ähnlich derjenigen des Kaolins, des Lapis Pumicis oder des Talcum. Ob durch diese rein mechanische Wirkung des Milchzuckers die Concentration der Pepsinlösungen keine Einbusse erleidet, müsste noch untersucht werden. Uebrigens enthalten ohnedies die meisten Pepsine Milchzucker als Verreibungsmittel in grösserer

1) Apoth. Ztg. 1893, 154. 2) Durch Pharm. Ztg. 1893, 689.
3) Giornal. di farmac. e di chim. 1893, 247; durch Pharm. Ztg. 1893, 447.

oder geringerer Menge je nach der Stärke des concentrirten Pepsins, aus welchem das betr. Handelspepsin bis zu dem in der Pharmakopöe verlangten Verdauungscoëfficienten verdünnt worden ist.

Die *Darstellung des Pepsins in den verschiedenen Stärkegraden*, die früher nur von wenigen Fabriken betrieben wurde, hat in der Neuzeit immer mehr an Ausbreitung gewonnen. Zum Theil wird sie erleichtert durch die in den Handel gelangenden starken Pepsine, denen nur ein entsprechendes Quantum Milchzucker oder anderer Milchsubstanz beigegeben wird, um sie auf die Stärke der in den verschiedenen Landespharmakopöen officinellen Pepsine zu bringen. Leider herrscht, wie Gehe u. Co.[1]) ausführen, hierin noch gar keine Uebereinstimmung, ebensowenig in der Wahl des Mischungsmaterials. Die Anforderungen an die Löslichkeit des Pepsins in Wasser sind neuerdings auch weitgehend. Wer sich nur einigermaassen mit der Darstellung und Untersuchung von Pepsinen beschäftigt hat, wird wissen, dass die Löslichkeit ihre bestimmten Grenzen hat und die Bezeichnung „klar löslich" eine euphemistische ist (s. oben).

Pepsinwein und Pepsinsaft. Dass die verdauende Wirkung des Pepsins durch gleichzeitige Anwesenheit von Weingeist beeinträchtigt wird, ist eine Thatsache, auf welche schon mehrfach, zuletzt von M. Werther (Jahresber. 1892, 582), hingewiesen wurde; auch der hiermit bewusst oder unbewusst im Zusammenhang stehende Versuch, den Gebrauch von Vinum Pepsini durch Sirupus Pepsini zu ersetzen, ist nicht neu. Zu den experimentellen Arbeiten über diesen Gegenstand gesellt sich eine solche jüngsten Datums von G. Vulpius[2]), welche auch das neueste Pepsinpräparat, Dallmann's Pepsinsaft, in den Kreis der Betrachtungen zieht. Das wichtigste Ergebniss der Versuche von Vulpius ist auffälligerweise, dass nicht allein Alkohol, sondern auch Zucker die verdauende Wirkung des Pepsins beeinträchtigt. 10,0 g hartgesottenes durch Sieb No. 4 geriebenes Eiweiss mit 100 cc Wasser von 45° und 10 Tropfen 25 %iger Salzsäure wurden durch

1,0 g Pepsin ohne Zusatz in 3 Stunden verdaut,
1,0 „ „ mit 1,0 g Weingeist in 3 Stunden 20 Minuten verdaut,
1,0 „ „ mit 4,0 g Sherry in 3 Stunden 20 Minuten verdaut,
1,0 „ „ mit 10,0 g Zucker in 5 Stunden verdaut,
1,0 „ „ mit 20,0 g Zucker in 6 Stunden verdaut.

Hieraus geht hervor, dass der Weingeist- und Zuckergehalt des Sherry eine zwar nur unbedeutende Verlangsamung herbeiführt, dass jedoch concentrirte Zuckerlösungen die Pepsinwirkung in beträchtlichem Grade hemmen. Gelangen beide in verdünntem Zustande zur medicinischen Anwendung, so sinkt allerdings der nachtheilige Einfluss beider auf ein geringeres Maass zurück. Als

1) Handelsber. von Gehe u. Co. 1893, April. 2) Pharm. Centralh. 1893, No. 50.

ein Uebelstand muss aber bei solchen zur Verdünnung bestimmten Säften wiederum der verhältnissmässig hoch zu bemessende Salzsäuregehalt von 2 % angesehen werden, welcher ebenfalls geeignet ist, bei längerer Aufbewahrungsdauer die verdauende Wirkung des Pepsins zu schädigen. Will man durchaus Pepsinsirup in Anwendung bringen, — sagt Vulpius — so soll man diesen nach folgender Vorschrift möglichst frisch bereiten: „1,5 g Witt'sches Pepsin. saccharatum (1 : 3000) werden in 6,5 g Wasser bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur gelöst, hierauf 80,0 g weisser Sirup, 10,0 g Pomeranzenschalensirup und 2,0 g Salzsäure durch Schütteln beigemischt." Auf diese Weise frisch bereiteter Pepsinsaft halte das, was der Dallmann'sche Pepsinsaft verspricht, nämlich: seine Mischung mit der fünffachen Menge Wasser oder Wein besitzt die gleiche eiweisslösende, verdauende Wirkung wie der officinelle Pepsinwein, während der von Vulpius zu seinen Versuchen verwendete Dallmann'sche Pepsinsaft zwar 6 Mal so viel Salzsäure enthielt wie Pepsinwein, aber sich gegen Eiweiss nicht anders verhielt als eine Mischung von 2 Th. Salzsäure mit 98 Th. Zuckersirup ohne Pepsin. Die Red. der Pharm. Centralh. kam betreffs des Dallmann'schen Pepsinsaftes zu demselben Resultat und fand zugleich, dass das sogenannte „flüssige Pepsin" von Dr. Byk erst in einigen Tagen das leistete, was es unter Zugrundelegung der Anforderungen des D. A.-B. in einer Stunde leisten sollte. Die Uebereinstimmung beider Fabrikate erklärt sich daraus, dass zur Herstellung von Dallmann's Pepsinsaft bisher das flüssige Pepsin von Dr. Byk verwendet worden ist.

Die von der Pharm. Centralh. angedeutete Möglichkeit, dass der Grund, warum die fertigen Präparate unwirksam sind, in der Zusammensetzung liegt, und namentlich, dass die grössere Concentration der Salzsäure in diesen Präparaten (gegenüber dem Pepsinwein des Arzneibuches) daran schuld sei, indem diese bei längerer Aufbewahrung zersetzend auf das Pepsin wirkt, scheint nach G. Vulpius [1]) ausser Betracht bleiben zu müssen, da es sich bei Wiederholung eines Verdauungsversuches unter Benutzung eines vor 18 Tagen nach der von ihm angegebenen Vorschrift bereiteten Pepsinsaftes von gleichem Salzsäuregehalt gezeigt hat, dass sich wenigstens innerhalb dieses Zeitraumes die eiweisslösende Kraft nicht merklich verringert hat. Man wird also doch an einen Kunstfehler bei Herstellung des Präparates glauben müssen.

G. Dallmann [2]), der Verfertiger des Dallmann'schen Pepsinsaftes, klärt die von Vulpius festgestellte Wirkungslosigkeit dieses Präparates dahin auf, dass zu dessen Darstellung das salzsäurehaltige Pepsin. liquid. Byk verwendet worden sei, welches, wie er nachträglich festgestellt habe, nicht dauernd haltbar und verwendet worden sei, nachdem seine Fähigkeit, Eiweiss zu lösen, schon verloren hatte. Im Uebrigen hält Dallmann die Ansicht

1) Pharm. Centralh. 1893, 736. 2) ebenda 1893, 753.

über die Zweckmässigkeit, Pepsin in Form des „Pepsinsaftes" zu verwenden aufrecht.

Auf eine weitere Auseinandersetzung zwischen H. Byk[1]) und G. Dallmann[2]) über den Werth des Byk'schen Pepsin. liquid. kann hier nur hingewiesen werden.

Die Frage, ob *Eisenpeptonat nur in Säure, oder auch in Alkali löslich ist,* hat J. Athenstaedt[3]) klar zu stellen versucht. Es erscheint hierzu nicht unwichtig, in dem bekannten alkalifreien Eisensaccharat eine sogenannte indifferente, reine Eisenoxydverbindung in Händen zu haben, die sich wesentlich von anderen, bekannteren indifferenten Eisenoxydverbindungen, speciell aber von dem unter Vermittlung von Alkali dargestellten Eisenoxydsaccharat unterscheidet. Eine Lösung des letzteren Saccharates giebt mit neutraler Peptonlösung ebenso wenig einen Niederschlag, wie eine Lösung von alkalifreiem Saccharat, der man Alkali zugesetzt hat. Verf. hält also das reine, alkalifreie Eisensaccharat für besonders geeignet zur Darstellung von Eisenpeptonat, um festzustellen, ob letzteres nur in Säure oder auch in Alkali löslich ist. Versetzt man eine wässrige Lösung von reinem, alkalifreiem Eisensaccharat mit einer wässrigen Lösung von Pepton. siccum, so entsteht ein grossflockiger Niederschlag, der sich leicht und vollständig mit destillirtem Wasser auswaschen lässt. (Quantitative Eisenfällung.) Getrocknet und zerrieben stellt derselbe ein dunkelrothbraunes Pulver dar, welches Pepton — wenn auch nur in kleinen Mengen — enthält. Das so erhaltene Peptonat löst sich ohne Erwärmen leicht in Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist. Der Ansicht von Dieterich, dass Eisenpeptonat nur in Säure löslich sei, muss demnach widersprochen werden. Die anfangs vollkommen klare und schön rothbraune Lösung gelatinirt nach Verlauf einiger Wochen, während die mit etwas Spiritus versetzte Lösung längere Zeit klar bleibt.

Verfahren zur Darstellung albumosefreier Peptone. D. R.-P. 70281 für Höchster Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning. Das durch Enzyme, Säuren, Alkalien oder Ueberhitzen mit Wasser aus Albuminstoffen beliebiger Abstammung dargestellte Gemenge von Albumose und Peptonen wird von der Albumose vollkommen befreit, indem man das Sättigen mit schwefelsaurem Ammoniak in verdünnter Lösung, nacheinander in neutraler, alkalischer und saurer Lösung und in der Siedehitze mit darauf folgender Abkühlung vornimmt. Auf diese Weise soll die Abscheidung mittels Ammoniumsulfat, die sonst nur unvollkommen geschieht, eine vollständige sein.

Solutio albuminatis ferrici jodata. J. de Groot[4]) fand, dass seine Eisenalbuminatlösung im Stande sei, 0,1 % Jod aufzulösen und dieses an Eiweiss zu binden. Eine solche Lösung unterscheidet sich durch Reaction, Geruch und Geschmack nicht von

1) Pharm. Ztg. 1893, 795. 2) ebenda, 808. 3) ebenda, 473.
4) Pharm. Weekbl. voor Nederl. 1893, No. 45.

der gewöhnlichen Eisenalbuminatflüssigkeit, zeigt jedoch eine etwas dunklere Färbung als diese und bei auffallendem Lichte eine geringe Opalescenz. Freies Jod ist in der Lösung weder durch Stärke nachweisbar noch durch Chloroform extrahirbar. Die quantitative Bestimmung des Jods kann nur nach Auslaugung des mit KOH veraschten Trockenrückstands im Filtrate (durch Quecksilberchlorid) erfolgen. Dass die Jod-Eiweissverbindung eine sehr feste ist, geht aus dem Umstande hervor, dass selbst beim Erhitzen mit sehr concentrirter Salpetersäure Jod nicht frei wird. Extrahirt man den Trockenrückstand mit Spiritus, dampft das Filtrat ein und behandelt den Rückstand mit Wasser, so ist in der erhaltenen Lösung Jod nicht anzutreffen. Aus diesen und anderen Reactionen geht hervor, dass das Jod thatsächlich an Eiweiss gebunden ist. Die Bereitungsvorschrift soll vom Verfasser demnächst veröffentlicht werden, ebenso die klinischen Erfolge, welche mit dem Mittel bisher erzielt worden sind.

A. Jaquet[1]) beschreibt ein von Marfori angegebenes Verfahren zur *Herstellung einer resorbirbaren Eisen-Eiweissverbindung*, welche mit den gewöhnlichen Reagentien keine Eisenreaction mehr giebt. Zur Herstellung dieses Präparats wird folgendermaassen verfahren: Man schüttelt Eiweiss mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt reichlich Kalilauge hinzu, wodurch sich das Eiweiss nach wenigen Minuten in eine gallertartige, gelbliche Masse umwandelt. Dieselbe wird mit etwas Wasser abgespült, um den Ueberschuss an Kalilauge zu entfernen, dann auf dem Wasserbade 4 bis 5 Stunden erwärmt, wobei die gallertartige Masse sich völlig klar löst. Man filtrirt, verdünnt mit Wasser und setzt verdünnte Essigsäure zu, wodurch ein feinflockiger Niederschlag entsteht, der sich bald zu Boden senkt. Dieser Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und mit einer sorgfältig neutralisirten Lösung von weinsaurem Eisen versetzt, so dass auf das Albumin von 25 Eiern etwa 1 g Eisentartrat kommt. Die rothgefärbte Lösung wird in einem Kochkolben $1/2$ Stunde lang im Sieden erhalten und filtrirt. Nach dem Erkalten wird die neue Eisen-Eiweissverbindung mit verdünnter Essigsäure gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit verdünnter Salzsäure wird die Substanz von den letzten Spuren des daran haftenden Eisenoxyds befreit und dann über Schwefelsäure getrocknet. Diese Substanz stellt ein lockeres, gelbliches Pulver dar, welches sich leicht und vollständig in verdünnten Lösungen von Ammoniak, Soda und Kaliumcarbonat löst, ohne sich zu verändern. Aus diesen alkalischen Lösungen wird sie durch verdünnte Säuren gefällt. Der Niederschlag ist in einem Ueberschuss der Säure löslich. Setzt man zu einer ammoniakalischen Lösung des Präparates einen Tropfen Schwefelammonium hinzu, so beobachtet man unmittelbar keine Aenderung in der Farbe der Lösung; die Färbung bleibt die gleiche während einer von der

1) Correspondenzbl. f. Schweiz. Aerzte 1893, Heft 13.

Concentration und der Quantität des hinzugesetzten Schwefelammoniums abhängigen Zeit. Allmählich erscheint eine grüne Färbung, welche in Dunkelgrün und endlich in Schwarz übergeht; Wärme beschleunigt die Reaction. Wird zu einer ammoniakalischen Lösung des Präparates ein Tropfen Ferrocyankalium zugesetzt und mit Salzsäure angesäuert, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher allmählich eine blaue Farbe annimmt. Säuren, besonders Mineralsäuren verändern die Verbindung sehr leicht. Doch kann man mit salzsäurehaltigem Alkohol kein Eisen daraus extrahiren, eine Reaction, welche dieses Präparat von den gewöhnlichen Eisenalbuminaten scharf unterscheidet. Wie die Analyse einer ganzen Anzahl von Präparaten ergeben hat, enthält diese Substanz zwischen 0,69 und 0,71 % Eisen, also bedeutend mehr als das Hämatogen und das Hämoglobin. Die Uebereinstimmung in den Resultaten der Analysen der verschiedenen Präparate spricht dafür, dass es sich da um eine einheitliche charakterisirte chemische Verbindung handelt.

Ferratin. Dieses neue Mittel bezeichnet die Firma C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim als „Eisenverbindung der Nahrungsmittel". Das Ferratin ist 1892 von Schmiedeberg und Marfori zum ersten Male dargestellt worden. Natürliches Ferratin wird durch Extraction von Schweineleber mit Wasser gewonnen; das künstliche Ferratin wird nach patentirtem Verfahren dargestellt, indem Hühnereiweiss in Wasser gelöst, mit weinsaurem Alkali und weinsaurem Eisen vermischt und nach Zusatz von Natronlauge längere Zeit erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird Weinsäure zugesetzt, wodurch die gebildete Eisenalbumin-Verbindung ausfällt. Das Ferratin bildet ein rothbraunes, nahezu geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Reaction, mit 7 % Eisengehalt; es kommt in zwei Formen in den Handel; im freien, in Wasser unlöslichen Zustande und als leicht in Wasser lösliche Natriumverbindung. Es wird im Organismus leicht resorbirt und schädigt (selbst längere Zeit genommen) den Magen nicht; ebensowenig greift es die Zähne an. Es ist nach Schmiedeberg in erster Linie ein Nahrungsmittel; gegeben wird Ferratin für Erwachsene täglich 3—4 mal in Dosen zu 0,5 g, für Kinder halb so viel. Die wässerigen Natriumferratin-Lösungen lassen sich vortheilhaft als Zusatz zur Milch oder anderen flüssigen Nahrungsmitteln, namentlich für Kinder, anwenden. Eine besondere Rücksicht auf die Art der Speisen braucht nicht genommen zu werden; nur sehr saure Speisen sind zu vermeiden, da diese auf das Ferratin zersetzend einwirken könnten.

Malesci-Eisen. Ein in Italien vertriebenes neues Eisen-Präparat, welches obigen Namen führt, enthält nach den Ankündigungen (Handelsbericht von G. Hell u. Co. in Troppau) in 100 g 12 g Eisen und 2 g Salzsäure. G. Hell u. Co.[1]) halten das

1) Pharm. Centralh. 1893, 497.

Präparat für eine neue Auflage des vor einer Reihe von Jahren im Schwunge befindlichen, inzwischen aber vergessenen französischen Präparates „Fer Bravais". — Das von Malesci in Florenz hergestellte Präparat wird, wie J. Durst[1]) hierzu mittheilt, von demselben als Cloridro albuminato di ferro in den Handel gebracht; es ist von kaum gelbgrünlicher Farbe, auch ist das Präparat nicht neu, sondern seit Jahren in Italien bekannt. Die kleine Flasche kostet 1 Fr. und existirt somit ein ziemlicher Unterschied zwischen Ferro Malesci und Fer dialysé Bravais.

Sanguinal. Auf Grund der Thatsache, dass in den Körper aufgenommene anorganische Eisensalze nur in geringster Menge assimilirt werden, somit fast alles wieder unabsorbirt abgeschieden wird, hat Apotheker Krewel in Köln ein Blutpräparat, Sanguinal, hergestellt, welches aus defibrinirtem eingedampftem Blut und Hämoglobin in flüssiger Form besteht.[2])

Krewel[3]) bemerkt hierzu, dass das Sanguinal keineswegs aus defibrinirtem und eingedampftem Blute, noch aus Hämoglobin in flüssiger Form besteht. Auf Grund der Untersuchungen Hamburger's und Kobert's über die Resorbirbarkeit der Eisenverbindungen, nach welchen nur die im pflanzlichen und thierischen Organismus gebildeten organischen Eisenverbindungen als resorbirbar sich erwiesen, und unter Verwerthung der Arbeiten Ringer's über die physiologische Bedeutung der im Blutplasma und Serum enthaltenen Salze ist das Sanguinal so zusammengesetzt, dass es direct assimilirbares Eisen nebst Mangan in der Form von chemisch reinem, aus frischem Thierblute hergestelltem Oxyhämoglobin (10 %), in der Gesammtheit der sofort löslichen natürlichen Blutsalze (46 %) die Anregung zu dem durch Ringer's Untersuchungen bekannt gewordenen physiologischen Vorgängen enthält. Sein drittes Constituens, frisch peptonisirtes Muskeleiweiss (44 %), unterstützt zugleich die Stickstoffzufuhr zum Körper. Es unterscheidet sich daher wesentlich von den verschiedenen seit einigen Jahren im Handel befindlichen aus Thierblut hergestellten Präparaten, die zum Theil aus eingedampftem, vorher defibrinirtem Blute, zum Theil aus Hämoglobin in flüssiger Form bestehen; ausserdem ist es absolut frei von den Muskeldejecten, den regressiven Eiweisszersetzungsproducten Xanthin, Hypoxanthin, Kreatin, Harnstoff, Harnsäure u. a. Die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile des Sanguinals sind so gewählt, wie sie nach den Untersuchungen von Dumas und Schmidt der Zusammensetzung normalen Blutes entsprechen, so dass eine Pille an natürlichem Eiseneiweiss, natürlichen Blutsalzen und an, dem Blutalbumin am nächsten stehendem Pepton 5 g normalen Blutes entsprechen, ohne den Ballast der regressiven Stoffwechselproducte.

Lactopeptine[4]) ist nach Angabe des Fabrikanten John M. Richards in London E. C. 46 Holborn Viaduct, wie folgt zu-

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 558. 2) ebenda 650. 3) ebenda 687.
4) Pharm. Ztg. 1893, 31 u. 440.

sammengesetzt: Milchzucker 1134,0, Pepsin 226,8, Pancreatin 169,5, Diastase 14,2, Milchsäure 14,6, Salzsäure 15,3 g. Diese Zusammensetzung erfährt folgende Begründung. Im Lactopeptin sind enthalten: 1. der wirksame Stoff des Speichels, Ptyalin, in seiner vegetabilischen Form, der aus Malz gewonnenen Diastase, welche auf Stärke und verwandte Stoffe in gleicher Weise einwirkt wie gesunder Speichel, 2. das Ferment des Magensaftes, Pepsin, behufs Verdauung der Eiweissstoffe, 3. Pancreatin zum Löslichmachen der Fette und endlich 4. die natürlichen Säuren des Magensaftes, welche nöthig sind, um die Uebereinstimmung mit dem natürlichen Verdauungsprocess zu vervollständigen.

Diese Idee, die Componenten des natürlichen Verdauungsprocesses in zweckentsprechender Weise künstlich zu vereinigen, ist ohne Zweifel eine gute. Das Lactopeptin bildet seiner Zusammensetzung entsprechend ein leicht bräunliches, etwas zusammenbackendes Pulver von säuerlichem Geschmack und dem Geruch der Handelspepsine. Es soll Erwachsenen in Dosen von 0,65 bis 1,0 g, Kindern von 0,33 bis 0,5 g gegeben werden. Zu diesem Zwecke ist aussen auf dem Stopfen ein Holzmaass befestigt, welches 0,65 g fasst. Es soll trocken mit Brod genommen werden, oder, wenn dies vorgezogen wird, mit Wasser oder Wein.

Zur *Darstellung einer Pankreasmixtur,* welche im pharmaceutischen Laboratorium vorgenommen werden kann, empfiehlt Bouveret[1]) folgendes Verfahren: Die Bauchspeicheldrüse eines Schweins wird vom Fett befreit und zu einem feinen Brei zerhackt. Dieser wird mit dem doppelten Gewicht Wasser gemischt und auf 45—50° 30—40 Minuten lang erwärmt, hierauf durch ein starkes Tuch ausgepresst. Dieses Präparat soll weinglasweise nach jeder Mahlzeit verabreicht werden.

Anhang.

Antidiphtherin nach Klebs. Das von E. Merck[2]) in den Handel gebrachte Präparat wird aus Culturen der Diphtheriebacillen auf flüssigem Nährboden gewonnen und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Diphtheriebacillen zu tödten, mit denen es in Berührung kommt, nicht allein im Reagenzglase, sondern auch im menschlichen Körper. In allen Fällen, in denen seine ganz ungefährliche Anwendung bei diphtheriekranken Menschen versucht wurde, hat es den Erfolg gehabt, dass das bis dahin hohe Fieber, bis 40° C., in 24—48 Stunden ausnahmslos heruntergìng, während die Membranen in dieser Zeit ohne jede andere Einwirkung zerfielen und abgestossen wurden. In den meisten

1) Pharm. Ztg. 1893, 474. 2) Mittheilung von E. Merck 1893, No. 77.

Fällen war damit der Kranheitsprocess getilgt, in einigen bedurfte es noch anderer Maassregeln, um die inzwischen eingetretenen Vergiftungserscheinungen zu beseitigen, wozu sich besonders die innere Anwendung von Alkalien und Chinawein eignet. Das Antidiphtherin wird in zwei Concentrationen geliefert, welche der zwei- und vierfachen Concentration der ursprünglichen Culturflüssigkeit entsprechen. Die stärkste dient zur Aufpinselung (mit einem Wattepinsel oder einer Federfahne) auf die erkrankten Stellen des Gaumens und Rachens. Die Pinselung hat zwei- bis dreimal des Tages zu geschehen, so lange noch grössere Membranen vorhanden sind, was meist nur während eines, höchstens zweier Tage nothwendig ist. Am dritten Tage, wenn nur noch kleine Reste vorhanden sind, genügt eine einmalige Pinselung. Zu diesen vier- bis siebenmaligen Pinselungen sind nicht mehr als 5—10 cc des Mittels nothwendig, so dass der therapeutische Versuch ohne nennenswerthe Auslagen gemacht werden kann. Sind die Membrambildungen auf den Kehlkopf und in die Luftröhre übergegangen, so ist es nothwendig, auch dorthin das Antidiphtherin gelangen zu lassen. Es kann dies sowohl vor der Tracheotomie, wie nach derselben geschehen; im ersten Falle durch Einspritzen von je $^1/_2$ cc der schwächeren Lösung mittels einer Spritze mit längerem, der Rachen-Kehlkopfkrümmung entsprechendem Ansatz; im zweiten Falle genügt das Einträufeln einer gleichen Menge der Lösung in die Trachealkanüle, das man öfter (drei- bis viermal am Tage) wiederholt. Wie weit die Entgiftung des Körpers durch dieses Mittel erreicht werden kann, wenn eine stärkere Vergiftung bereits eingetreten ist, muss weiteren Versuchen überlassen bleiben. Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass bei der Darstellung die Abtödtung der Diphtheriebacillen durch Ortho-Kresol bewirkt und durch Culturen genau festgestellt wird. Auch die weitere Bereitungsweise des Mittels, welches 0,2 % Ortho-Kresol und etwas Glycerin enthält, sichert absolut gegen die Anwesenheit von Diphtheriebacillen. In allen Fällen menschlicher Diphtherie, in denen das Vorkommen der Diphtheriebacillen vor der Anwendung des Mittel bacteriologisch festgestellt werden konnte, fehlten dieselben vollkommen nach wenigen, oft schon nach der ersten Pinselung.

Antiphthisin. E. Klebs[1]) hat ein Verfahren zur Abscheidung einer als „Antiphthisin" bezeichneten Substanz zum Patent angemeldet.

Antitoxin. Unter diesem allgemeinen Namen wird eine sterilisirte Typhuscultur verstanden, welche intramusculär eingespritzt Heilwirkung bei Typhus zeigt. Zur Herstellung der Injectionsflüssigkeit wird sterilisirte Bouillon von Thymusdrüsen mit Typhusbacillen-Cultur geimpft, in einem Autoclaven 72 Stunden lang bei 36 bis 37° gehalten und dann auf 63° erwärmt. Es sind zur

1) Pharm. Centralh. 1893, 662.

Zeit mehrere Forscher mit Versuchen über die Anwendung dieses Antitoxins beschäftigt.[1])

Gewinnung, Eigenschaften und Leistungsfähigkeit der Blutantitoxine; von Behring.[2])

Cancroin. Adamkiewicz[3]) giebt in seinem neuesten Buche: „Untersuchungen über den Krebs und das Princip seiner Behandlung“ Aufschlüsse über das Wesen seiner bis dahin geheim gehaltenen Behandlungsmethode. Verfasser hält die Krebszellen für selbständige lebende Organismen, für die Parasiten (eine besondere Art von Coccidien — Coccidium sarkolytus), welche den Krebs bedingen, und nennt sie Sarkolyten. In dem Stoffwechselproduct dieser Parasiten, dem Cancroin erblickte er ein Schutzmittel gegen die Sarkolyten selbst. Das frische Krebsgewebe enthält, wie Versuche an Thieren zeigten, thatsächlich ein Gift. Durch Zerkleinern von frischem Krebsgewebe und Verreiben mit destillirtem und sterilisirtem Wasser zu einem dünnflüssigen Brei und Filtriren desselben, hat Adamkiewicz eine leicht opalisirende, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit — sein Cancroin — erhalten. Die Eigenschaften des Cancroins liessen ihn an gewisse Aehnlichkeit mit Leichengiften denken, und durch die daraufhin angestellten Versuche mit Auszügen aus den Geweben frischer Leichen, sowie weiterhin mit Cholin und Neurin, ist derselbe schliesslich dazu gekommen, das letztere zur Behandlung des Krebses zu verwenden. Er wendete das Neurin, mit Citronensäure neutralisirt und in Carbolwasser gelöst, in sehr geringen Mengen zu subcutanen Einspritzungen mit gutem Erfolge gegen Krebs an. Diese Neurinlösung belegt Adamkiewicz ebenfalls mit dem Namen Cancroin.

Das Cancroin wird in Lösungen von verschiedener Stärke angewendet, die unter der Bezeichnung: Cancroin I, II oder III in den Handel gebracht werden. Die Lösungen werden mittels einer Pravaz'schen Spritze unter die Haut gespritzt. Als Injectionsstellen wählt man gesunde Partien in der Nähe der kranken Organe.

Malleïn. Das Verfahren zur Gewinnung von Malleïn als Heilmittel bei Rotz der Pferde nach Hueppe[4]) ist folgendes: Fleischwasserpepton-Bouillon (ohne Zusatz oder mit $4^1/_2$ % Glycerin) wird in Reagensgläser zu 10 g Inhalt mit einer kleinen Dosis vollvirulenter Rotzcultur (von Kartoffeln oder noch besser Agar) geimpft und 14 Tage lang bei 37° im Brutofen gehalten. Die üppig wachsende Cultur trübt sich hierbei ein wenig, und schliesslich bildet sich unter Erschöpfung des Nährbodens ein grauweisser Bodensatz. Nach 14 Tagen wird die Cultur mehrere Male durch doppelte Papierfilter filtrirt und die klare, dunkel-

1) Pharm. Centralh. 1893, 662. 2) D. med. Wochenschr. 1893, No. 48; Apoth. Ztg. 1893, 607. 3) Pharm. Post 1892, 1285. 4) Bericht über das Veterinärwesen im Königreiche Sachsen für 1891, S. 212; durch Pharm. Centralh. 1893, 68.

weingelbe Flüssigkeit durch mehrstündiges Erhitzen in strömendem Dampf sterilisirt. Aus diesem Roh-Malleïn wird durch Zusatz von absolutem Alkohol Rein-Malleïn gefällt. Das pathologische Institut der thierärztlichen Hochschule zu Dresden giebt, nach vorhandenem Vorrath, Malleïn unentgeltlich ab.

W. Eber[1]) bespricht verschiedene Versuche zur Reinigung des *Malleïns*, beziehentlich zur Isolirung chemisch fassbarer Körper aus demselben, sowie einige mit dem Malleïn erlangte Heilerfolge, die zu weiteren Versuchen ermuthigen.

Unter dem Namen *Kardin* empfiehlt William A. Hammond im New-York. Med. Journ. No. 16[2]) ein Extract aus dem Herzfleisch der Rinder zu subcutaner Verabreichung. Das Kardin soll ein Herztonicum von grosser Kraft sein und ein Diureticum, welches geeignet ist, eine bemerkenswerthe Wirkung auf die Zusammensetzung des Blutes auszuüben; auch soll es gegen nervöse Erschöpfung, Anämie und Chlorose wirken. Die Gewinnung des Kardins geschieht nach einem Referate in der Deutschen Medicinalzeitung wie folgt: 1000 g frisch gehacktes Rinderherzfleisch, das vorher in gesättigter Borsäurelösung sorgfältig gewaschen ist, werden in eine Mischung von 1200 g Glycerin, 1000 g gesättigter Borsäurelösung von 15,5° C. und 800 g Alkohol gebracht und in einem Porcellan- oder Glasgefäss mit gutschliessendem Deckel aufbewahrt. Jeden Tag wird durch einen Zeitraum von acht Monaten bis zu einem Jahr hindurch die Mischung umgerührt und die Herzsubstanz einem starken Druck ausgesetzt. Der frisch ausgepresste Saft des Herzfleisches ist ohne physiologischen oder therapeutischen Einfluss. Nach Ablauf der Macerationsperiode wird die oben schwimmende Flüssigkeit in das obere Receptaculum eines Steinfilters gegossen und abfiltrirt (wohl Chamberland-Filter?) Die fein zertheilte Herzsubstanz wird dem sehr starken Druck einer Presse unterworfen und der ausgepresste Saft wird ebenfalls auf das Filter gegossen. Die Filtration geht sehr langsam vor sich, sie bedarf mehrere Wochen. Die Lösung ist eine klare, durchscheinende Flüssigkeit von blasser, strohgelber Farbe und einem spec. Gew. von 1,07. Unter dem Mikroskop findet man keine morphologische Bestandtheile. Sie verändert sich nicht, Bacterien entwickeln sich darin nicht; doch ist es sicherer, das Kardin an einem kühlen Ort in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren. Zuweilen fällt bei Aussetzung hoher Temperaturen in 2 % der Fälle ein leicht flockiges, albuminöses Präcipitat aus. Filtration entfernt dasselbe, ohne dass das Filtrat selbst seine Eigenschaften verliert. Bei Maceration von acht Monaten ist eine Menge von 4 g subcutan gegeben eine Durchschnittsdosis für den Erwachsenen. Damit keine Abscesse oder andere Complicationen entstehen, ist es nothwendig, dass keine morphologischen Bestandtheile in der Injectionsflüssigkeit vorhanden sind.

1) Pharm. Ztg. 1892, 690. 2) Deutsch. Med. Ztg. 1893, 534

Succus e testibus paratus. Unter diesem Namen bringt jetzt die Firma E. Merck in Darmstadt im Laboratorium von Ed. Egasse u. P. Bouyé in Paris hergestelltes Hodenextract in den Handel. Im Laboratorium der Genannten wird nach einer Geschäftsmittheilung von E. Merck unter den peinlichsten Vorsichtsmaassregeln gearbeitet, um absolut sterile Präparate zu erhalten. Das Präparat kommt in zwei Sorten in den Handel: 1. in weissen Glasfläschchen (durch d'Arsonval'sche Filter (Kaolinkerzen) unter Kohlensäuredruck filtrirt, 2. in gelben Glasfläschchen mit der Bezeichnung I. (in d'Arsonval'schen Autoclaven unter Kohlensäuredruck sterilisirt.)

Séquardin. Unter diesem Namen bringt eine Firma in Genf sterilisirte Hodenflüssigkeit (nach Brown-Séquard, dem Erfinder dieses Mittels benannt) in den Handel.

III. Galenische Präparate.

Allgemeines.

Ueber die *vorräthigen wässerigen Lösungen zum Receptur-gebrauche;* von Suchomel [1]) mit Bemerkungen von E. Geissler.[2])

Ueber das *Färben der Arzneien;* von v. Oefele.[3]) Die Gründe, welche ihm eine Färbung der Arneien wünschenswerth erscheinen lassen, sind: Abwechselung im Aussehen der Arzneien und Kenntlichmachung behufs Unterscheidung stark wirkender Mittel von anderen unschädlichen. Aus der grossen Anzahl der mitgetheilten Receptformeln, in denen die verschiedenartigsten Farbstoffe Anwendung finden, seien nur einige herausgenommen, welche als charakteristisch gelten können, da mehrfach die Farbstoffe so gewählt sind, dass sie auch in derselben Weise wie das Haupt-Arzneimittel wirken:

Acidi formicici 20,0 g, Pyoktanini coerulei 0,01 g zu reizenden Einreibungen.

Saponis kalini 100,0 g, Lanolini 10,0 g, Pyoktanini coerulei 0,05 g. Zum Einreiben bei Ekzem.

Violette Jodkaliumsalbe: Kalii jodati 3,0 g, Amyli Tritici 3,0 g, Aquae fervidae 5,0 g, coque, adde Lanolini 20,0 g (entsprechend dem bei der Aufbewahrung frei werdenden Jod wird sich die Salbe durch Bildung von Jodstärke violett färben).

Da Methylenblau an sich als Antipyreticum Verwendung findet, empfiehlt Oefele einen Zusatz desselben zu Chinin, Antipyrin; z. B. Antipyrini 1,0 g, Methylenblau 0,02 g.

Blausäurehaltige Arzneien sollen mit Berliner Blau gefärbt werden; z. B. Morphini hydrochlorici 0,1 g, Aquae Amygdalarum 10,0 g, Coerulei Berolinensis 0,001 g. (Natürlich kann hier nur die wasserlösliche Form desselben in Frage kommen.)

Lipanini 100,0 g, Chlorophylli 0,05 g; als Ersatzmittel für Leberthran.

Salis Carolini factitii 2,0 g, Gutti 0,1 g; Abführmittel.

Acetanilidi 0,3 g, Radicis Rhei 0,03 g.

Aluminis crudi 0,4 g, Croci 0,1 g.

Hydrargyri chlorati 0,15 g, Cinnabaris 0,015 g, Sacchari 0,3 g. Oefele sagt statt Hydrarg. chlorati: Mercurii dulcis; er befürwortet, den Calomel nicht anders als mit 10 % Zinnober vermischt zu führen und abzugeben, um

---

1) Pharm. Post 1893 No. 14 u. 15. 2) Pharm. Centralh. 1893, 312.
3) Aerztl. Rundsch. 1893, 97; durch Pharm. Centralh. 1893, 683

Verwechselungen von Calomel und Morphin auszuschliessen. Auch den äusserliche Anwendung findenden Dampfcalomel (Hydrargyr. chlorat. vapore parat.) lässt Oefele mit 10 % Zinnober mischen.

Salis thermarum Neuenahr 0,1 g, Ferri oxydati rubri 0,1 g.

Ausser den in vorstehenden Arzneiformeln vorkommenden färbenden Stoffen braucht Oefele noch verschiedene andere, z. B. Extractum Sambuci, Indigo (sowohl für Flüssigkeiten, wie für Pulver; es ist deshalb nicht genau, in allen diesen Fällen Indigo vorzuschreiben, für Flüssigkeiten müsse das wasserlösliche Indigocarmin Verwendung finden; Ref. der Pharm. Centralh.), Coccionella, Blattgold, Pulvis aureus (Pulveris temperantis 10, Cinnabaris 1).

Ueber die *Sterilisirung von Arzneimitteln* sprach P. Degener.[1]) Neue Gesichtspuncte wurden durch den Vortrag nicht eröffnet und in der Discussion wurde auch betont, dass die Verallgemeinerung der Sterilisirung, welche schon seit einer Reihe von Jahren für subcutane Injectionen und seit kürzerer Zeit auch für Verbandstoffe, Milchzucker gebräuchlich und allgemein bekannt ist, nicht so ohne Weiteres möglich sei, ferner dass die Sterilisirung mancher Präparate unmöglich und für andere zwecklos sei. Positive Vorschläge waren von dem Vortragenden nicht gemacht worden.

Arzneimittel, welche in die badische Ergänzungstaxe aufgenommen, zu deren Bereitung aber in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich und in dem von dem D. Ap.-V. herausgegebenen Ergänzungsbande keine Vorschriften angegeben sind und zwar: Aqua carminativa, Emplastrum Galbani compositum Phoebi, Lanolimentum Boroglycerini, Linimentum saponato-camphoratum jodatum, Pilulae Cascarae Sagradae, Sapo Hydrargyri, Sirupus Aetheris, Sirupus Calcii phospho-lactici, Sirupus Frangulae, Sirupus Scillae, Sirupus Theae, Species antiasthmaticae, Spiritus Chamomillae, Spiritus Lavendulae compositus, Spiritus Serpylli compositus, Tinctur. Chinae crocata, Tinct. Rhei Koelreuteri, Unguentum Acidi borici Listeri, Unguentum Acidi salicylici, Vinum diureticum.[2])

Aquae.

Aqua Amygdalarum amararum. Die ständige Commission[3]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches will das richtige spec. Gewicht von 0,970—0,980 vorgeschrieben wissen.

Aqua cresolica. Dieselbe Commission[4]) empfiehlt die Aufnahme des folgenden Artikels:

Aqua cresolica.
Cresolwasser.

Eine Mischung aus
Einem Theile Cresolseifenlösung 1
und
Neun Theilen Wasser 9

Für Heilzwecke ist destillirtes, für Desinfectionszwecke gewöhnliches

---

1) Verh. d. Ges. Deutscher Naturf. u. Aerzte; Apoth. Ztg. 1893, 468.
2) Die Vorschriften sind in Pharm. Ztg. 1893, 276 abgedruckt. 3) und 4) Apoth. Ztg. 1893, 616.

Wasser zu nehmen. Mit gewöhnlichem Wasser bereitet, eine etwas trübe Flüssigkeit, welche Oeltropfen nicht abscheiden darf. Mit destillirtem Wasser hergestellt, sei die Flüssigkeit hellgelb und klar. Sie enthält in 100 Theilen 5 Theile rohes Cresol.

(Das gewöhnliche Wasser giebt je nach dem Kalkgehalte eine mehr oder weniger trübe Flüssigkeit; es wird deshalb mitunter empfehlenswerth sein, nur destillirtes Wasser oder aber gekochtes Brunnenwasser zu verwenden. Es ist jedoch hierzu noch zu bemerken, dass die jetzt gültigen Arzneitaxen anderes als „destillirtes" Wasser nicht mehr aufführen. Ref. der Pharm. Centralh.)

Kalkwasser-Tabletten. Unter dem Namen Antacidin bringt die Metcalfcompany in Boston Tabletten zur sofortigen Bereitung eines vorschriftsmässigen Kalkwassers in den Handel. Die Tabletten sollen unveränderlich und nicht hygroskopisch sein; ihre Zusammensetzung ist in den „condensed extracts from foreign journals", denen diese Mittheilung entnommen worden ist, nicht angegeben. [1])

Aqua Picis nach dem deutschen und dem belgischen Arzneibuche. Die Herstellungsweise der Theerwässer nach den einzelnen Landespharmakopöen ist bekanntlich äusserst verschieden. Von allen Verfahren weicht wohl am meisten dasjenige der gegenwärtigen belgischen Pharmakopöe ab. In dieser wird die Herstellung eines Liqueur concentrée de goudron aus 250 Th. norwegischem Theer, 15 Th. Natriumbicarbonat und 1000 Th. Wasser durch dreistündiges Erhitzen mit Rückflusskühler im Dampfbade, Decanthiren und Filtriren vorgeschrieben, aus welchem Präparat durch Vermischen von 30 Th. mit 970 Th. destillirtem Wasser das eigentliche Aqua Picis gewonnen wird. Diesem umständlichsten Verfahren gegenüber ist dasjenige des Deutschen Arzneibuches eins der einfachsten und es hat deshalb wahrscheinlich E. Gille [2]) diese beiden Präparate herausgegriffen, um sie ihrer abweichenden Eigenschaften gemäss zu charakterisiren. Er fand:

	Liq. Pic. conc. Ph. Belg.	Aq. Pic. Ph. Belg.	Aq. Pic. Ph. Germ.
Spec. Gewicht	1,0127	1,0000	1,0027
Trockenrückstand, %	3,7052	0,0918	0,4966
Aschegehalt, %	0,8932	0,0253	0,0308

Aqau Picis Ph. Belg. ist wenig gefärbt und hält sich lange ohne sich merklich zu trüben, während die viel dunklere Aq. Picis Pharm. Germ. sich schnell trübt und deshalb nur zur Dispensation aus dem vorräthig zu haltenden Bimsteinpulvergemisch bereitet werden soll. Der Liq. Pic. conc. Pharm. Belg. trübt sich gleichfalls leicht. Wenn man den concentrirten Liquor mittels strömenden Wasserdampfes der Destillation unterwirft, so erhält man eine Flüssigkeit von stechendem Geschmack und schwach saurer Reaction, welche auf Zusatz von Alkali sich stark bräunt

1) Pharm. Centralh. 1893, 143. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1893, No. 3; durch Pharm. Ztg. 1893, 199.

und stark reducirende Eigenschaften besitzt, sich mit Eisenchlorid violett färbt und mit Jod und Pottasche behandelt, Jodoform liefert. Mit überschüssigem Brom entsteht ein flockiger Niederschlag in reichlichem Maasse. Mit Anilin und Salzsäure behandelt, giebt die Flüssigkeit leicht die Furfurolreaction, doch tritt die Rothfärbung auch mit dem Liquor selbst vor der Destillation ein. Das verdünnte Theerwasser zeigt dieselben Eigenschaften in geringerem Grade. Die Aqua Picis Pharm. Germ. giebt bei der Destillation eine Flüssigkeit, welche ebenfalls auf Zusatz von Bromwasser im Ueberschuss einen reichlichen Niederschlag bildet. Näher scheint das deutsche Theerwasser vom Verfasser nicht untersucht worden zu sein.

Unter No. 67924 erhielt H. Hübener in Berlin ein Patent auf ein Verfahren zur *Herstellung eines neuen Mineralwassers*. Die künstlichen Mineralwässer haben, dem Genannten zufolge, den Fehler, dass sie wegen ihres Luftgehaltes die Kohlensäure nicht fest gebunden halten und ausserdem bedeutend mehr Bacterien enthalten, als natürliche. Diese Uebelstände will der Patentinhaber auf folgende Weise vermeiden. Nachdem man die zu verwendenden Salze im Wasser gelöst hat, bringt man dieses zum Kochen und erhält es so lange in diesem Zustande, bis man annehmen darf, die Luft sei vollständig entfernt. Dann lässt man die Lösung direct in ein mit Kohlensäure gefülltes, luftdichtes Gefäss fliessen und darin erkalten. Hierauf erst imprägnirt man das Wasser in üblicher Weise mit Kohlensäure.

Medicinische Mineralwässer. Die chemische Fabrik Falkenberg [1]) in Grünau bei Berlin empfiehlt unter der in der Ueberschrift gegebenen Bezeichnung:

Piperazin-Wasser, enthaltend Piperazinum purum 1,0 g, Aqua destillata carbonica 600,0 g. — Dr. med. Lindhorst's Gicht-Wasser, enthaltend Piperazinum purum 1,0 g, Phenocollum purum 2,0 g, Lithium carbonicum 0,1 g, Aqua destillata carbonica 600,0 g. — Lindthorst's Rheumatismus-Wasser I., enthaltend Phenocollum purum 1,3 g, Phenocollum salicylicum 0,5 g, Phenocollum aceticum 0,2 g, Aqua destillata carbonica 600,0 g. — Lindhorst's Rheumatismus-Wasser II., enthaltend Phenocollum purum 2,6 g, Phenocollum salicylicum 1,0 g, Phenocollum aceticum 0,4 g, Aqua destillata carbonica 600,0 g.

Boli, Pastilli.

Zum *Ueberziehen der Boli* für Thierheilzwecke wird eine Lösung von 25 Th. Zucker, 145 Th. Gelatine, 125 Th. Wasser, 25 Th. Mucilago Gummi arabici und 12 Th. Glycerin empfohlen. Der Ueberzug bildet eine harte schützende Decke, die sich im Magen sehr leicht auflöst. [2])

Herstellung von Pastillen aus stark reizenden Medicamenten. D. R.-P. 66244 für W. Kirchmann in Ottensen. Die Medicamente werden warm mit Gelatine zu einer Milch (Emulsion) verrieben, die erkaltete steif gewordene Gelatineemulsion mit einem Pastillen-(Plätzchen-)stecher dosirt und dann mit elastischer Ge-

1) Pharm. Centralh. 1893, 496. 2) Durch Pharm. Centralh. 1893, 728.

latine überzogen, die von Arzneistoffen frei ist. Eine solche Pastille ist geruchlos und zerfliesst im Magen, ohne die Wände desselben zu reizen, langsam als Milch.

Nach einem von Jamet [1]) angegebenen *Verfahren zum Anfertigen von Pastillen ex tempore* ist es unter der Voraussetzung, dass Tropfen derselben Flüssigkeit, aus demselben Tropfglase getropft, gleich gross seien und dass die Beschaffenheit einer Flüssigkeit lediglich das Gewicht ihrer Tropfen unabhängig von der darin gelösten Substanz beeinflusse, möglich, genau dosirte Pastillen mit jedem beliebigen Medicamente ex tempore anzufertigen. Jamet empfiehlt dazu poröse Pastillen aus Zucker, welche er „Pastilles à la goutte" nennt, und welche mit Citronenöl oder Pfefferminzöl aromatisirt sind. Als Lösungsmittel für die Medicamente dient 95 %iger Alkohol, welcher Zucker nicht löst und leicht verdampft, nachdem er die Pastille völlig durchdrungen hat. Aether dringt nicht so tief ein und scheidet das Medicament deshalb nur in den oberen Schichten ab. Mit Pfefferminzpastillen beschriebener Art sollen sich Pastillen zu 0,002 Acid. carbolic. anfertigen lassen, die auch von Kindern gern genommen werden. Bei Mitteln, welche sich in Alkohol nicht lösen, muss Aether oder Chloroform angewendet werden. Um eine genaue Dosirung zu erreichen, fertigt man die betreffende Lösung in annähernd dem gewünschten Verhältniss an, wägt darauf eine bestimmte Anzahl Tropfen, ermittelt daraus den Gehalt eines Tropfens und verdünnt danach die Lösung soweit, dass je ein Tropfen die Quantität an wirksamen Bestandtheilen enthält, welche man einer Pastille zu incoporiren wünscht. Die Pastillen sollen, nachdem sie mit je einem Tropfen der Lösung versehen sind, an der Luft und ohne Anwendung von Wärme getrocknet werden. Als besonderen Vorzug dieser Pastillen rühmt der Verfasser, dass der Arzt nie zu befürchten brauche, ein Medicament zu verschreiben, welches nicht schnell zu beschaffen sei, weil nicht vorräthig. In dieser Weise könne der Apotheker vielmehr Pastillen mit verschiedenen Arzneimitteln und von wechselndem Gehalte in wenigen Minuten laut Receptverordnung anfertigen.

P. Schroeder [2]) theilt mit, dass dasselbe Verfahren vor mehreren Jahren auch schon von Menzel angewendet worden ist.

Zur *Darstellung medicamentöser Chocoladenpastillen* empfiehlt V. J. Péquart [3]) ein Verfahren, welches an dieser Stelle näher beschrieben werden soll, zumal am Schlusse derselben ein kleiner Apparat angegeben wird, welcher für die Herstellung gleichmässiger, genau dosirter Arzneitabletten aus Chocolade schätzbare Dienste leisten dürfte. Die Incorporation des Medicamentes in die Chocoladenmasse geschieht, wenn dasselbe unlöslich ist, einfach durch Anstossen mit der erwärmten Masse. Nur hat man dabei eine zu

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, No. 7; durch Pharm. Ztg. 1893, 275. 2) Pharm. Ztg. 1893, 292. 3) L'Union pharm. 1893, No. 1; durch Pharm. Ztg. 1893, 284.

starke Erwärmung zu vermeiden, denn in diesem Falle findet eine theilweise Oxydation statt, durch welche die Pastillen weiss werden und die ganze Chocoladenmasse eine Veränderung erleidet. 30° dürfte die höchste Temperatur sein, welcher die Masse ausgesetzt werden darf, und 25° ist diejenige Temperatur, welche einzuhalten am vortheilhaftesten ist; die Chocoladenmasse erweicht besser durch intensives Reiben bei dieser Temperatur, als es bei höherer Temperatur und vermindertem Reiben geschieht. Wenn das zu incorporirende Pulver sehr leicht und voluminös oder die verwendete Chocolade sehr mager ist, so empfiehlt sich noch ein Zusatz von Cacaobutter; das Verhältniss sollte zwei Theile Cacaobutter auf einen Theil entölten Cacao enthaltendes Pulver sein. Medicamente, welche in einem Bestandtheil der Cacaomasse oder in einem, mit dieser verträglichen Lösungsmittel löslich sind, wird man vortheilhaft in gelöster Form der erweichten Chocoladenmasse einverleiben. Fettsubstanzen und Flüssigkeiten, welche Cacaobutter lösen, lassen sich daher leicht in Chocoladenmasse incorporiren und zwar ohne das Ansehen derselben zu verändern. Hingegen darf man nicht Wasser, Alkohol oder Glycerin als Lösungsmittel verwenden, da diese die Chocolade rissig und brüchig machen. Santonin z. B. löst sich in Chloroform und ist eine solche Lösung incorporationsfähig. Das Chloroform verdampft zum grössten Theile wieder während des Hantirens mit der erwärmten Masse und nur ein kleiner Theil bleibt zuerst darin eingeschlossen, um nach und nach langsam zu verdunsten. Die so bereiteten Pastillen behalten daher einige Tage hindurch den brennenden Geschmack des Chloroforms, verlieren denselben später aber wieder völlig. Eine andere Bereitungsweise der Santoninpastillen besteht darin, dass man das Medicament in dem Zehnfachen seines Gewichtes Cacaobutter bei 60° löst und die warme Lösung zu der auf 25° erwärmten Chocoladenmasse zusetzt. Auch kann man das Santonin in dem Fünffachen seines Gewichtes Ricinusöl lösen. Diese Bereitungsweise ist nicht zu verachten, denn die Quantität Ricinusöl kann, obwohl gering, nur eine vortheilhafte Wirkung als Purgatif in Gemeinschaft mit dem Vermifugum ausüben. Jedoch ist es nothwendig, in diesem Falle die Quantität des Zuckers zu erhöhen, um die nöthige Consistenz zu erzielen und ein Aroma hinzuzufügen, um den Geschmack des Ricinusöles zu verdecken, welcher sonst in der Chocolade vorwiegt. Bei dem Abtheilen der Pastillen ist es schwierig, die Dosirung genau einzuhalten. Um einen Apparat zu schaffen, welcher mit ziemlicher Geschwindigkeit Pastillen von constanter Form, regelmässigem Gewicht und genauer Dosirung giebt, hat Péquart folgende Idee (in Frankreich patentirt) ausgeführt: Von zwei in einander befindlichen Cylindern dient der äussere als Wasserbad, der innere nimmt die Masse auf, welche durch einen Stempel aus diesem herausgetrieben und beim Austritt durch ein oder mehrere Messer, welche an der Kurbel befestigt sind, in Stücke von gleicher Grösse geschnitten wird. Wenn die Bohrungen der Schraube, welche den

latine überzogen, die von Arzneistoffen fr[illegible]
Pastille ist geruchlos und zerfliesst im Ma[illegible]
desselben zu reinen, langsam als Milch.

Nach einem von Jamet[1]) angegeben[illegible]
fertigen von Pastilles ex tempore ist es [illegible]
dass Tropfen derselben Flüssigkeit, aus [illegible]
tropft, gleich gross seien und dass die [illegible]
sigkeit lediglich das Gewicht ihrer Tr[illegible]
darin gelösten Substanz beeinflusse, [illegible]
stillen mit jedem beliebigen Medicam[illegible]
Jamet empfiehlt dazu poröse Past[illegible]
„Pastilles à la goutte" nennt, und [illegible]
Pfefferminzöl aromatisirt sind. Al[illegible]
mente dient 95 %iger Alkohol, [illegible]
leicht verdampft, nachdem [illegible]
hat. Aether dringt nicht so tie[illegible]
deshalb nur in den oberen Sch[illegible]
beschriebener Art sollen si[illegible]
anfertigen lassen, die auch [illegible]
Bei Mitteln, welche sich in [illegible]
Chloroform angewendet [illegible]
erreichen, fertigt man [illegible]
gewünschten Verhältnis[illegible]
Tropfen, ermittelt dar[illegible]
danach die Lösung [illegible]
wirksamen Bestandt[illegible]
incoporiren wünsch[illegible]
einem Tropfen de[illegible]
Anwendung von [illegible]
zug dieser Pas[illegible]
befürchten bra[illegible]
schnell zu be[illegible]
könne der [illegible]
mit[illegible]
R[illegible]

r derart abgegeben werden, dass jede einzelne
ewickelt ist, welches die Aufschrift „Gift“
Licht geschützt aufzubewahren.

acilli. Tubuli.

nission [1]) zur Bearbeitung des Deutschen
lie Aufnahme folgenden Artikels:

Cereoli.

Wundstäbchen.

anäle des Leibes bestimmte, auf verschiedenen
nach dem einen Ende hin verjüngte, selten starre,
r elastische runde Stäbchen, welche bald in ihrer
in deren äusserer Schicht Arzneimittel eingebettet
n überzogen sind.
indstäbchen, welche in ihrem Innern der Länge nach
ahtgewinde durchzogen sind.

es Artikels ist eine Erklärung, was man unter
u verstehen hat; sie ist auch nöthig, denn die
gung „Wundstäbchen“ deckt sich nicht voll-
Anwendung, da „Kanäle des Leibes“ noch keine
nthalten brauchen, um mit den Stäbchen tractirt
der lateinische Ausdruck „cereoli“ mitunter als
endo zu betrachten sein wird, da cera, Wachs,
ger Bestandtheil der Stäbchen ist. [2])
ren Antrophore, welche über der Drahtspirale
ukĂźberzug tragen, sind nicht erwähnt; nähere An-
die Grundsubstanzen der Cereoli sind jedoch nicht

caustici Köbner. H. Köbner [4]) klagt darüber, dass
tifte in Apotheken meist zu lang und zu dick hergestellt
h 8—9 cm lang und 6—7 mm dick, anstatt 4—5 cm
mm dick. Verf. stellt fünf Sorten seiner Chlor-
der Bequemlichkeit wegen nummerirt. Es

c. chlorat. 1 und Kal. nitric. 3,
„ 1 „ „ „ 1,5,
„ 1 „ „ „ 1,
„ 1 „ „ „ 0,4,
„ 1 „ „ „ 0,2,

mmengerieben, in einer Porzellanschale ge-
n gegossen oder in 4 mm weite Glasröhren
em Erkalten sofort in Stanniol gewickelt und
en Gefässen aufbewahrt werden. Um eine mög-
arkeit der Stifte zu erzielen, gilt selbstverständ-
t, jedesmal nur soviel Stanniol von ihrer Ober-
n, als für die einzelne Aetzung nöthig ist, den

. 1893, 617. 2) Pharm. Ztg. 1893, 774. 3) Pharm.
4) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 1099.

Stempel bewegt, gleichmässige sind, so ist es klar, dass die abgeschnittenen Stücke von gleichmässigem Gewicht sein müssen und wenn man die Schraubenumgänge in die Berechnung zieht, so ist es leicht, Stücke von 1 oder 2 g oder mehr oder weniger je nach Bedarf zu erzielen. Um den Apparat in Gebrauch zu nehmen, füllt man den äusseren Cylinder mit Wasser von 25° und giebt die frisch geschlagene Chocoladenmasse in den inneren Cylinder. Dann wird der Stempel eingefügt und die Schraube angezogen, welche die Masse am anderen Ende herausdrückt. Die von dem Messer selbstthätig abgeschnittenen Chocoladenstücke werden auf metallenen Platten aufgefangen und durch einige kurze Stösse auf eine Unterlage in Pastillenform gebracht. Hierauf werden die Platten mit den Pastillen an einen sehr kühlen Ort gebracht, denn die Schnelligkeit des Abkühlens ist eine der Hauptbedingungen für das schöne Aussehen der fertigen Pastillen.

Zur *Darstellung medicamentöser Chocoladenpastillen* theilt Fr. Gay [1]) das folgende einfachere Verfahren mit. Darnach wird Chocoladenmasse bei gewöhnlicher Temperatur einfach zerrieben und mit dem Medicament, wenn es ein trockenes Pulver ist, innig gemischt, um sodann mittels Sirupus simplex zu einer formbaren Masse angestossen zu werden. Die Masse wird dann ausgerollt auf der Pillenmaschine abgetheilt, zwischen den Handtellern gerundet und durch Aufwerfen auf eine Marmor- oder Messingplatte, sowie durch nachfolgendes Breitdrücken, eventuell mit der Narbe eines Mohnkopfes, in Pastillenform gebracht. Extracte und flüssige Substanzen müssen zuvor mit Milchzucker — wenn nöthig unter Abdunsten — gut verrieben sein, bevor sie mit der Chocoladenmasse gemischt werden. Die so hergestellten Pastillen haben zwar nicht das schöne Aussehen der durch Erwärmen hergestellten, doch soll sich dasselbe leicht durch Bestreichen mit Tolubalsamlösung verbessern lassen. Durch Stehenlassen an der Luft sollen diese Pastillen auch bald die erforderliche Härte erlangen.

Sublimatpastillen. Die ständige Commission [2]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme des folgenden Artikels:

Pastilli Hydrargyri bichlorati.
Sublimatpastillen.

Eine Mischung aus gleichen Theilen feingepulvertem Quecksilberchlorid und Natriumchlorid wird mit einer wässerigen Lösung einer rothen Anilinfarbe lebhaft gefärbt und dann durch Druck in Cylinder von 1 oder 2 g Gewicht geformt, von denen jeder einzelne doppelt so lang als dick sein und die Aufpressung „Gift" tragen muss.

Harte, walzenförmige, lebhaft rothe Stücke, in Wasser sehr leicht, in Weingeist und Aether nur theilweise löslich.

Wird eine Pastille in feingepulvertem Zustande dreimal nacheinander mit dem fünffachen Gewicht Aether einige Zeit geschüttelt, so darf sie nicht mehr als die Hälfte ihres Gewichtes als Rückstand hinterlassen.

Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier nicht.

---

1) L'Union Pharm. 1893, No. 5. 2) Apoth. Ztg. 1893, 617.

Sublimatpastillen dürfen nur derart abgegeben werden, dass jede einzelne Pastille in schwarzes Papier eingewickelt ist, welches die Aufschrift „Gift" in weisser Farbe trägt.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Bacilli. Tubuli.

Die ständige Commission [1]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme folgenden Artikels:

Cereoli.

Wundstäbchen.

Zur Einführung in Kanäle des Leibes bestimmte, auf verschiedenen Wegen hergestellte, meist nach dem einen Ende hin verjüngte, selten starre, in der Regel biegsame oder elastische runde Stäbchen, welche bald in ihrer ganzen Masse, bald nur in deren äusserer Schicht Arzneimittel eingebettet enthalten oder mit solchen überzogen sind.

Antrophore sind Wundstäbchen, welche in ihrem Innern der Länge nach von einem federnden Drahtgewinde durchzogen sind.

Der Wortlaut des Artikels ist eine Erklärung, was man unter dieser Arzneiform zu verstehen hat; sie ist auch nöthig, denn die deutsche Uebertragung „Wundstäbchen" deckt sich nicht vollkommen mit der Anwendung, da „Kanäle des Leibes" noch keine Wundflächen zu enthalten brauchen, um mit den Stäbchen tractirt zu werden und der lateinische Ausdruck „cereoli" mitunter als lucus a non lucendo zu betrachten sein wird, da cera, Wachs, kein nothwendiger Bestandtheil der Stäbchen ist. [2])

Die neueren Antrophore, welche über der Drahtspirale einen Kautschuküberzug tragen, sind nicht erwähnt; nähere Angaben über die Grundsubstanzen der Cereoli sind jedoch nicht gemacht. [3])

Bacilli caustici Köbner. H. Köbner [4]) klagt darüber, dass die Chlorzinkstifte in Apotheken meist zu lang und zu dick hergestellt werden, nämlich 8—9 cm lang und 6—7 mm dick, anstatt 4—5 cm lang und 4—5 mm dick. Verf. stellt fünf Sorten seiner Chlorzinkstifte auf, die er der Bequemlichkeit wegen nummerirt. Es enthält

No.		Zinc. chlorat.		Kal. nitric.
No. 1	Zinc. chlorat.	1	und Kal. nitric.	3,
„ 2	„ „	1	„ „ „	1,5,
„ 3	„ „	1	„ „ „	1,
„ 4	„ „	1	„ „ „	0,4,
„ 5	„ „	1	„ „ „	0,2,

welche Stoffe zusammengerieben, in einer Porzellanschale geschmolzen, in Formen gegossen oder in 4 mm weite Glasröhren aufgesaugt, nach dem Erkalten sofort in Stanniol gewickelt und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Um eine möglichst lange Haltbarkeit der Stifte zu erzielen, gilt selbstverständlich die Vorschrift, jedesmal nur soviel Stanniol von ihrer Oberfläche abzustreifen, als für die einzelne Aetzung nöthig ist, den

1) Apoth. Ztg. 1893, 617. 2) Pharm. Ztg. 1893, 774. 3) Pharm. Centralh. 1893. 4) Berl. klin. Wochenschr. 1893, 1099.

Stift nach der Aetzung gehörig abzutrocknen und alsbald wieder in das ausgetrocknete Gläschen zurückzubringen.

Bei auffallend billig angebotenen *Mentholstiften* war nicht nur Druck und Politur der Holzhülse höchst mangelhaft ausgeführt, auch der Stift selbst war aus völlig ungereinigtem, rohen Menthol bestehend, demnach von graugelber Farbe und wurde bei gelindem Bewegen zwischen den Fingerspitzen schmierig. Der Geruch verrieth die Beimengung von flüssigem japanischem Pfefferminzöl, dem Begleiter des ungereinigten Menthols, ja beim Auflösen des Stiftes in Aether blieb eine nicht unerhebliche Menge Schmutz zurück. [1])

Als *Constituens für Uterusstifte* (enthaltend 0,01 g Sublimat und 0,2 g Ichthyol) wird in der Münch. med. Wochenschr. [2]) folgende Vorschrift angegeben: 0,65 g Talcum, 0,04 g Gummi, 0,05 g Glycerin und 0,05 g Wasser; die so erhaltenen Stäbchen sind fest und elastisch.

Tubuli elastici medicamentosi. E. Lang [3]) lässt gewöhnliche Kautschukröhrchen (Drains) mit Gelatine, welche ein bestimmtes Medicament enthält, dick überziehen. Nachdem das Röhrchen dann noch mit Vaselin oder Glycerin eingestrichen worden, wird es bei Urethritis in die Harnröhre eingeführt und daselbst 1 bis 5 Minuten belassen. Die gelatinöse Grundsubstanz besteht aus Gelatine, Glycerin und Wasser in passendem Verhältniss. Das vordere Ende des Röhrchens wird durch einen nachträglich erstarrenden Gelatinetropfen abgerundet und das Aeussere in der Ausdehnung von ca. 1 cm von Gelatine frei gelassen. Die Länge der Röhrchen beträgt 14 bis 18 cm. Am leichtesten lassen sich Tubuli einführen, die im Kautschuk 4 mm stark sind. Die medicamentösen Tubuli eignen sich vorzüglich für die Behandlung der chronischen und subacuten Urethritis. Von Zinc. sulfocarbol. setzt man 1/4 bis 1 % der Gelatine zu und legt täglich oder jeden 2. bis 3. Tag ein solches ein. Tannin (von 1 % aufwärts), Thallin (5 %), Cuprum sulphur. (1/4 %), Plumbum acet. (1 %), Resorcin (5 %) und eine ganze Reihe anderer Medicamente lassen sich auf die gleiche Art mit Erfolg appliciren.

Capsulae.

Neue Capsulesmasse. Franz. Pat. 224571 für Bienfait. Der Patentanspruch lautet auf die Herstellung von Capsulesmassen aus Tapioca oder anderen in Wasser löslichen Stärkemehlsubstanzen, gleichviel ob natürlichen oder künstlichen. Zur Bereitung der Masse dient folgendes Verfahren: Man nimmt 2500,0 g Tapioca und 4000,0 g Wasser und macerirt 4—5 Stunden. Hierauf bringt man die entstandene Gallerte in einen ver-

---

1) Aus der 1898er Preisliste der Gelatinekapsel-Fabrik von G. Pohl in Schönbrunn bei Danzig. 2) Durch Pharm. Centralh. 1893, 350. 3) Wien. med. Wochenschr. 1893, No. 36.

zinnten Kessel und erwärmt unter beständigem Rühren, bis die Klümpchen verschwunden sind. Andrerseits werden 1000,0 g Rohrzucker, 500,0 g Glycerin und 4000,0 g Wasser gemischt bez. gelöst und diese Lösung dem Tapiocagelée zugefügt, so lange dasselbe noch warm ist. Um das Mischen zu erleichtern, muss noch einige Zeit erwärmt werden; hierauf wird das Gemisch durch ein Tuch gepresst. Die dicke Flüssigkeit wird darauf auf amalgamirte Eisenbleche in Schichten von verschiedener Dicke ausgegossen, im Trockenschrank getrocknet, und die Masse ist sodann fertig, um durch Pressen in Kapselform gebracht zu werden. [1])

Kreosot- und Guajacol-Gelatinekapseln. Im internat. pharm. Gen.-Anz. wird vorgeschlagen, zur Anfertigung von Kreosot- und Guajacol-Gelatinekapseln die genannten Arzneistoffe mit einem Drittel ihres Gewichts Benzoësäure zu versetzen, dieselbe durch Eintauchen des die Mischung enthaltenden Gefässes zu lösen und nun die Kapseln, nachdem das Durchschnittsgewicht eines Tropfens festgestellt ist, zu füllen. Beim Erkalten wird die Lösung der Benzoësäure in Kreosot oder Guajacol ziemlich fest. [2])

Die sogenannten *deutschen Gelatineperlen*, welche nach Art der Gelatinekapseln hergestellt sind, unterscheiden sich von den aus zwei Hälften zusammengepressten „französischen Perlen" ganz wesentlich. Die Herstellung der letzteren bedingt die Verwendung einer sehr starken Gelatinehülle, welche den Fassungsraum der Perle unverhältnissmässig beengt, während die „deutschen Perlen" ganz dünnwandig hergestellt sind und auf ein gleiches Gewicht mehr Arzneistoff enthalten als die französischen. Ferner bemerkt man an den französischen Perlen in Folge der oben angedeuteten Herstellung kleine Hervorragungen, an denen, falls es sich um pulverförmige Arzneistoffe handelt, kleine Theile derselben haften, so dass es also z. B. oft vorkommt, dass französische Chininperlen aussen bitter schmecken. [3])

Conservae.

Tamarindenconserven; Vorschrift von R. Dietel[4]). 700,0 Pulpa Tamarind. crud. werden wie beim Reinigen mit Wasser behandelt und der erhaltene wässrige Fruchtbrei durch Coliren und gelindes Abpressen in zwei Theile getrennt. Der flüssige Theil wird so weit eingedampft, dass er mit dem festen zusammen ca 350,0 Masse ergiebt. Diese wird mit 450,0 Sacchar., 20,0 Tuber. Jalap. plv. und eventuell etwas bestem Weizenmehl unter Zusatz von einigen Gramm Elaeosacch. Vanillin. so angestossen, dass sich daraus 240 Pastillen von länglichrunder, flacher Form herstellen lassen. Diese werden, nachdem sie noch ein wenig getrocknet worden, in ein Gemisch aus gleichen Theilen Chocolade und Ol. Cacao, das man bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen, getaucht und nach dem Abtropfen gewälzt

---

1) Durch Pharm. Ztg. 1893, 544. 2) Durch Pharm. Centralb. 1893, 232. 3) Aus dem Bericht der Gelatine-Kapselfabrik von G. Pohl in Schönbaum bei Danzig, 1893. 4) Pharm. Ztg. 1893, 712.

in einem Gemisch aus 100 Th. Sacchar. plv. (Sieb No. 5) und 1 Th. Elaeosacchar. Vanillin.

Decocta. Infusa.

Zur *Bereitungsweise der Decocta und Infusa* stellt W. Stoeder[1]) folgende Grundsätze auf: Die vollständige Extraction der wirksamen Substanzen aus den in geeigneter Form zerkleinerten Pflanzentheilen ist als Grundbedingung zu betrachten. Dieselbe kann nur unter Vermeidung von Kochen vor sich gehen, denn übergiesst man die Pflanzentheile mit kochendem Wasser, so wird das in ersteren enthaltene Eiweiss coagulirt, wodurch die Extraction der wirksamen Substanzen erschwert wird. Die Auflösung der letzteren wird in hohem Maasse befördert durch eine bis zum Kochpuncte des angewendeten Wassers allmählich ansteigende Temperatur. Je nach der Art des Grundstoffes muss man das bis nahe an den Siedepunct erhitzte Wasser längere oder kürzere Zeit einwirken lassen. Bei Pflanzentheilen mit leicht durchdringbarem Gewebe (Blätter, Blüthen etc.), sowie bei denen, aus welchen flüchtige Substanzen extrahirt werden sollen, endlich bei solchen, aus denen durch längere Berührung mit heissem Wasser nicht gewünschte Stoffe in Lösung gehen würden (Fol Sennae), oder bei welchen Zersetzung wirksamer Körper einträte (Rad. Liquirit.), ist eine kurze Extractionsdauer angezeigt. Alle gebräuchlichen Pflanzenstoffe besitzen flüchtige Bestandtheile, welche bei einer dem Siedepuncte nahen Temperatur nicht zerstört, bei geschlossener Infundirbüchse aber extrahirt werden, in die Colatur übergehen und dieser den charakteristischen Geruch der betreffenden Pflanzentheile verleihen. Auf Grund aller dieser Erwägungen und Erfahrungssätze gelangt Verf. zu dem Resultate, dass der Unterschied zwischen der Bereitungsweise eines Infusums und der eines Decoctes sich ausschliesslich auf die Extractionsdauer beziehen dürfe. Zur Bereitung eines Infusum wird der zu extrahirende, zerkleinerte Pflanzenstoff in einer Infundirbüchse mit der für die Colatur nöthigen Menge kalten Wassers, vermehrt um das Doppelte des Gewichts des Grundstoffes an Wasser, übergossen und gut gemischt. Die Büchse wird alsdann geschlossen, eine Viertelstunde lang in den Dampfraum des kochenden Wasserbades gehängt, nach Ablauf dieser Zeit herausgenommen und noch eine weitere Viertelstunde zur Abkühlung beiseite gestellt, worauf man colirt. Bei Decocten bleibt das Gemisch der Pflanzensubstanz mit Wasser eine halbe Stunde lang im Dampfbade und wird darauf ohne vorheriges Abkühlen colirt. Im Uebrigen gleicht die Bereitungsweise der der Infusa. Bei Cort. Condurango ist vorherige Abkühlung nöthig; Cort. rad. Granati, Lignum Guajaci, Rad. Sarsaparillae müssen eine Stunde im Decoctorium bleiben, Cornu Cervi zwei Stunden. Von Belang ist endlich die Zerkleinerungsform der Drogen, dieselbe muss von Fall zu Fall berücksichtigt werden;

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1893 No. 2.

Cort. Chinae, Cort. rad. Ipecacuanhae, Rad. Senegae und ähnliche harte Grundstoffe werden als grobe Pulver verwendet, Rad. Althaeae, Rad. Liquiritiae und ähnliche als dünne Schnitte etc. Den Beweis für die Zweckmässigkeit obiger Forderungen erbrachte Stoeder durch die Untersuchungen eines über freiem Feuer gekochten und eines auf obige Weise bereiteten Decoctum Chinae; in ersterem fand er 19,6 %, in letzterem 20,8 % Trockenrückstand. In einem durch halbstündiges Kochen bereiteten Decoctum Cornu Cervi fand er 15,25 % des Grundstoffes an festen Bestandtheilen, während durch zweistündiges Digeriren im Dampfe bereitetes deren 22,5 % enthielt. — Wie man aus obigen Mittheilungen sieht, erfüllt das Deutsche Arzneibuch bereits die Forderungen des Verfassers hinsichtlich der Bereitungsweise der Decocte, denn die Substanz ist laut Arzneibuch mit kaltem Wasser zu übergiessen, eine halbe Stunde lang in den Dampfraum zu hängen und noch heiss zu coliren. Die Bereitungsvorschrift des Arzneibuches für die Infusa stimmt dagegen mit den Stoeder'schen Forderungen nicht überein; es wurde dieser Frage bereits im Jahre 1892 (s. Jahresber. 1892, 626) näher getreten; jedenfalls werden bei etwaigen Aenderungen der Vorschriften die Stoeder'schen Vorschläge zu berücksichtigen sein.

Lambrotte[1]) giebt zur Bereitung eines wirksamen und haltbaren *concentrirten Chinarindendecocts* folgende Vorschrift: 1 kg zerkleinerter Chinarinde wird mit den nöthigen Mengen siedenden Wassers extrahirt und sodann heiss filtrirt (über 70° heiss), das Filtrat wird schnell bis auf ca. 400 cc eingedampft, worauf man halb erkalten lässt. Der hierbei entstandene dicke Niederschlag wird fast vollständig wieder gelöst durch Hinzufügen von 100 cc Alkohol. Man bringt darauf die Flüssigkeit genau auf 500 cc und bewahrt sie in gut verschlossenen Flaschen auf; 10 cc des Extractes entsprechen 20,0 Chinarinde.

Elixire. Essentiae.

Elixir amarum. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches schlägt vor, zu fordern: „Nach dem Absetzen wird die Mischung filtrirt. Das bittere Elixir sei eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit.“.

Essentia Tamarindorum nach der vom Verein der Apotheker Berlins[3]) aufgestellten Vorschrift. 330 g Pulpa Tamarindor. depurat., 50 g Fol. Senn. Alex. spir. vin. extract. infundire mit 2000 g kochenden Wassers und lasse 12 Stunden stehen. Hierauf colire, presse den Rückstand leicht ab, koche die Colatur einmal auf, colire nochmals und dampfe bis zum Gewicht von 700 g ein. 525 g dieser Flüssigkeit neutralisire genau mit Liq. Natr. caust. (circa 90 g) und mische hinzu: 100 g Spiritus, 100 g

1) Journ. de Pharm. et de Chimie 1892. Tome 26, 356—357.
2) Apoth.-Ztg. 1893, 419. 3) Ebenda, 341.

Sir. simpl., 5 g Tinct. Vanill. und den Rest von 175 g der sauren Colatur. Lasse 6 bis 8 Tage absetzen und filtrire.

Emplastra.

Eine neue Sorte *Arzneipflaster,* deren Masse aus 50 Th. Kautschuk, 5 Th. Honig und 45 Th. Seifenpflaster besteht, wird von Shoemaker[1]) empfohlen. Die Bereitung dieser Pflastermasse ist an der uns vorliegenden Quelle nicht angegeben. Mit dieser Pflastermasse werden unter Zusatz verschiedener Arzneistoffe Pflaster für die verschiedensten Zwecke hergestellt; von den zahlreichen Angaben mögen einige wiedergegeben werden: 25 % Anthrarobin, 20 % Alaun, 10 % Secale cornutum, 30 % Wismuthsubjodid, 30 % Schwefel und 10 % Kamillen, je 20 % Phytolacca- und Belladonnaextract etc.

Galvanisches Heftpflaster für Heilzwecke. D. R.-P. 66 674 für John Ward Schults in Wichita U. S. A. Die Leitung des elektrischen Stromes durch den menschlichen Körper wird mittels zweier in Heftpflaster eingebetteten galvanischen Elemente und den zu beiden Seiten des zu behandelnden Körpertheiles an dem Körper mittelst eines Klebstoffes zu befestigenden Elektroden bewirkt.

Emplastrum Cantharidum ordinarium. Die Commission des Deutschen Apothekervereins[2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches hat bei diesem Artikel Aenderungen nicht in Vorschlag gebracht. Es war empfohlen worden, den vorletzten Absatz des Textes lauten zu lassen:

„hinzugefügt, nach dem Schmelzen vom Dampfbade entfernt, bis zum Erkalten gerührt und das erkaltete Pflaster in einem Mörser durch kräftiges Stossen malaxirt".

Dadurch sollte eine sehr schöne, gleichmässige Beschaffenheit des Pflasters erzielt werden. Die Majorität der Commission hat sich aber gegen diesen Vorschlag ausgesprochen, da man auch ohne die vorgeschlagene Arbeit ein gutes Spanischfliegenpflaster herstellen könne. Auch war betont worden, dass durch dieselbe viel Luft und Keime in das Pflaster gelangten, wodurch ein späteres Schimmeln begünstigt werde. Der beachtenswerthe Vorschlag, das Pflaster mittels Cantharidin herzustellen, weil dasselbe in manchen Apotheken so selten verlangt wird, dass es schwer hält, es immer im wirksamen Zustande vorräthig zu haben, bleibt künftiger Beschlussfassung vorbehalten.

Carbol-Vesicatorium. Als Ersatz des Cantharidenpflasters, das bei Kindern leicht Erscheinungen von Cantharidin-Vergiftung hervorruft, empfiehlt Ollivier[3]) Carbolsäure. Die Stelle, an der eine Blase erzeugt werden soll, wird mittels Alkohol vom Fett befreit, dann kreisförmig mit Vaselin bestrichen und nun die von dem Vaselin umgebene Stelle mit einem Wattebausch befeuchtet,

---

1) durch Pharm. Centralh. 1893, 393. 2) Apoth. Ztg. 1893, 425.
3) Rev. de Thérap. durch Pharm. Centralh. 1893, 141.

der in eine Lösung von 9 Th. Carbolsäure und 1 Th. Alkohol getaucht ist. Nach einer Minute wird die überschüssige Carbolsäure mit Alkohol abgewaschen und die Stelle mit Watte verbunden. Der Anfangs heftige Schmerz verschwindet nach 10 Minuten allmählich und ist geringer als bei Anwendung von Canthariden-pflaster; Nierenerscheinungen treten nicht auf.

Emplastr. Galbani compos. Phoebi. Safranhaltigem Galbanumpflaster 150, welches man zuvor im Dampfbade geschmolzen hat, wird eine Mischung von mittelfein gepulvertem Opium 10 und Wasser 4, sodann zerriebener Kampher 20, brenzliches Ammoniumcarbonat 10 und zuletzt Cajeputöl 6 zugemischt. Ein weiches, bräunlich gelbes, beim Aufbewahren nachdunkelndes Pflaster [1]).

Emplastrum Hydrargyri s. Unguentum Hydrargyri.

Emulsiones.

Kreosotemulsion. Zur Herstellung von gut haltbaren Kreosotemulsionen empfiehlt Léger in Union pharm. [2]) Caseïnsaccharat zu verwenden. Man löst 10 Th. Caseïnsaccharat in 10 Th. Wasser auf, andererseits 10 Th. Kreosot in 10 Th Alkohol, mischt beide Lösungen und verdünnt mit Wasser auf 1000 Th.

Sterilisirte Jodoformölemulsion lässt Garré [3]) in folgender Weise herstellen: Das Olivenöl wird durch Aufkochen sterilisirt; die Emulsion wird in einem weithalsigen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Präparatencylinder durch kräftiges Schütteln hergestellt, indem erst nach dem Erkalten des Oeles (um Jodabspaltung zu vermeiden) die nöthige Menge Jodoformpulver, 10 %, zugesetzt wird. Das Glasgefäss ist vorher durch Auswaschen mit Sublimatlösung und Nachspülen mit Aether gereinigt worden. Als geeignetste Jodoformsorte hat sich das auf elektrolytischem Wege hergestellte feinpulverige Jodoform Schering erwiesen.

Jodoformemulsion nach R. H. Lucy [4]) zu Injectionen: 3 Theile Jodoform werden mit 1 Theil Amylum möglichst fein verrieben, worauf man eine Mischung von 20 Th. Glycerin und 12 Th. Wasser hinzureibt. Man erwärmt allmählich bis 133° C. Die so erhaltene Emulsion ist sehr beständig, was man von der üblichen Anreibung von Jodoform mit Glycerin allerdings nicht sagen kann.

Die *Sterilisirung von Jodoformglycerin* führt Brodnitz [5]) in folgender Weise aus: Gewöhnliche Medicingläser (sechseckig) von 20 cc Fassungsraum werden mit 2 g Jodoform und 18 g Glycerin gefüllt, gut verkorkt, die Korke mit Bindfaden festgebunden, die Gläser nun 2 bis 3 Stunden lang im Kochsalzbade auf 110° erhitzt, dann der Kork und der obere Theil des Flaschenhalses in geschmolzenes Paraffin getaucht, und die Flaschen so verwahrt aufgehoben.

---

1) Aus der Badischen Ergänzungstaxe nach Südd. Apoth.-Ztg.
2) durch Pharm. Centralh. 1893, 496. 3) Corresp.-Bl. f. Schw. Aerzte; durch Pharm. Centralh. 1893, 40. 4) Durch Apoth.-Ztg. 1893, 513. 5) Therap. Monatsh. 1893, 517.

Extracta.

Ueber die *Werthbestimmung narkotischer und anderer Extracte* sind folgende Arbeiten veröffentlicht worden:

Karl Bedall[1]) hat nach der von E. Schmidt und A. Partheil (s. Jahresber. 1892, 608) empfohlenen Werthbestimmungsmethode narkotischer Extracte eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt und gelangt zu dem Resultat, dass diese Methode für das pharmaceutische Laboratorium sehr geeignet ist. Verfasser fand:

	Alkaloïdgehalt:
Im Extractum Strychni	17,035 %
„ „ Belladonnae	1,445 „
„ „ Hyoscyami	0,694 „

Zur Controle hat Verfasser auch nach der Methode von Beckurts und Holst dasselbe Extractum Belladonnae untersucht und 1,387 % Alkaloïdgehalt festgestellt. In dem oben erwähnten Extractum Strychni fand Verfasser nach Beckurts und Holst 17 % Alkaloïd.

Die von Partheil zur Bestimmung der Alkaloïde herbeigezogene Jodeosinlösung (Jahresber. 1892, 608) hat sich, was die Empfindlichkeit dieses Indicators betrifft, in Helfenberg bewährt; es wurde aber, wie E. Dieterich[2]) mittheilt, immer zu viel Alkaloïd gefunden, welcher Umstand auf Rechnung der Alkalinität des Glases zu setzen ist. Dieser unvermeidliche Fehler fällt bei Arbeiten mit $^1/_1$ und $^1/_2$ Normalflüssigkeiten fast gar nicht, bei $^1/_{10}$ N. wenig, bei $^1/_{100}$ N. dagegen sehr ins Gewicht; eine Berücksichtigung der Alkalinität des Glases kann daher nicht umgangen werden, wenn man die Alkaloïde durch Zurücktitriren unter Benutzung von Jodeosin als Indicator bestimmen will, um so mehr als die Alkalinität der verschiedenen Glassorten sehr verschieden ist. (Die in Helfenberg benutzten Glasgefässe verbrauchten je nach Grösse und Glassorte 0,5 bis 1,3 cc $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure, wenn sie unter den beim Titriren der Alkaloïde eingehaltenen Bedingungen mit Säure und Jodeosinlösung geschüttelt wurden.) Durch Anstellung eines derartigen „blinden“ Versuchs und Abziehen der so ermittelten Menge Säuren von der bei der Alkaloïdbestimmung erhaltenen, kann die Fehlerquelle auch nicht ganz beseitigt werden; es empfiehlt sich daher nach Dieterich die in Helfenberg schon seit Jahren geübte directe Titrirung der Alkaloïde in einer Porzellanschale (wobei Jodeosin jedoch nicht Verwendung findet). E. Schmidt, unter dessen Leitung Partheil die Verwendung des Jodeosins als Indicator ausarbeitete, lässt aus demselben Grunde die $^1/_{100}$ N.-Kalilauge gegen 50 cc $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure stets unter denselben Bedingungen einstellen, unter welchen die Titration ausgeführt wird, und betrachtet diese einfache Art der Einstellung als eine selbstverständliche Voraussetzung für die Genauigkeit der Methode.

---

1) Apoth. Ztg. 1893, No. 2, S. 11. 2) Helfenberg. Annal. 1892.

E. Dieterich[1]) weist darauf hin, dass die *Werthbestimmung der narkotischen Extracte* beginne Eingang in die Pharmakopöen zu finden. Die dänische Pharmakopöe z. B. schreibt den qualitativen Nachweis der Alkaloïde in narkotischen Extracten vor: Sie lässt die Extractlösung mit Ammoniak versetzen, mit Aether (bei Extr. Strychni mit Chloroform) ausschütteln und die Verdampfungsrückstände nach dem Auflösen mit Salzsäure durch Kaliumwismuthjodid fällen. — Die demnächst erscheinende Schweizer. Pharmakopöe lässt die angesäuerten Extractlösungen mit Kaliumquecksilberjodid fällen, aus den Niederschlägen die Alkaloïde nach Zusatz von Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether gewinnen und mit den Verdampfungsrückständen Identitätsreactionen ausführen. Dieterich empfiehlt alsdann aufs Neue die Helfenberger Aetherkalkmethode zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in narkotischen Extracten und theilt nochmals die genaue Vorschrift zur Ausführung der Methode mit. Darnach löst man 2 g (bei Extr. Aconiti, Bellad., Hyoscyam.) oder 1 g (bei Extr. Strychni) in 3 cc Wasser und mischt mit 10 g reinem, grobgepulvertem Calciumoxyd (aus Marmor). Die krümliche Mischung füllt man sofort in einen Extractionsapparat und extrahirt sofort $^3/_4$—1 Stunde mit Aether. Nachdem die Extraction beendigt ist, bringt man den ätherischen Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extractionskölbchen mit einem Tropfen Alkohol und etwas Aether nach und lässt den Aether, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser hinzugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 cc) Alkohol und setzt der Lösung 1—2 cc Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 2—3 Tropfen Rosolsäurelösung (1 = 100) versetzt hat, titrirt man mit $^1/_{100}$ bezw. bei Extr. Strychni mit $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure.

Eine *neue Methode zur Bestimmung von Alkaloïden in narkotischen und anderen Extracten* hat van Ledden-Hulsebosch[2]) angegeben. Unter Beibehaltung des Princips der von de Vrij (Suppl. op de derde uitgaw der Nederl. Pharmacopoea S. 81 u. 82) angegebenen Methode benutzt Verfasser den seiner Zeit von A. Smetham (Chem. Ztg. 1892, Rep. 91) angegebenen Apparat, welcher in einer durch Abbildung ersichtlich gemachten Form abgeändert wurde. Bei der Prüfung von Extractum Chinae verfuhr Verfasser wie folgt: 1 g Extract wird in einem Becherglase mit 10 cc Wasser verdünnt, in den oberen Theil des Perforators (a der Abbildung) eingegossen, das Becherglas mit Wasser nachgespült und dieses zur Extractlösung gegeben. In ein Kölbchen C, dessen Gewicht bekannt ist, werden 10 cc Aether gegeben, dasselbe mittels eines durchbohrten Korkstopfens luftdicht an die absteigende Röhre des Apparates befestigt und dieser mit dem Kühlapparat B verbunden. Das Kölbchen C wird nun auf dem

1) Helfenb. Annal. 1892, 37. 2) Pharm. Centralh. 1893, 101.

Wasserbade gelinde erwärmt; sobald der Aether zu kochen anfängt, lässt man durch den Kühlapparat 6 Tropfen Natronlauge von 1,35 specifischem Gewicht und 5 cc Wasser einfliessen, gleich danach giebt man so viel Aether hinein, dass das Niveau des Aethers in der bauchig erweiterten Röhre bis zur oberen Verengerung d steigt (ungefähr 15 cc). Die Aetherdämpfe aus dem Kölbchen werden im Kühlapparat condensirt; der Aether fliesst in die Röhre A zurück, durchdringt in kleinen Tropfen die Extractlösung und fliesst, mit dem gelösten Alkaloïd beladen, über die Biegung bei d in das Kölbchen zurück. Zur vollständigen Extraction genügen bei dieser Methode ungefähr 2 Stunden. Die Alkaloïde, welche nach Abdampfen des Aethers im Kölbchen zurückbleiben, sind fast ganz rein, schneeweiss und krystallinisch; nach dem Trocknen bei 100° C. bekommt die Masse einen hellgelben Stich und kann dann nach dem Abkühlen gewogen werden. Der Rückstand muss gut getrocknet werden, da das flüssige China-Extract 20 % Glycerin enthält und davon Spuren, wie auch Spuren Wasser, durch den Aether mitgenommen werden. — Man hat es weiter bei der Perforationsmethode in der Hand, fremde, in Aether lösliche Substanzen, die mit den Alkaloïdsalzen in den Extracten vorkommen, vorher zu entfernen und auch quantitativ zu bestimmen. Man wäscht hierzu die mittels ein paar Tropfen Schwefel- oder Salzsäure angesäuerte Extractlösung längere oder kürzere Zeit im Perforator mit Aether aus, befestigt dann ein reines Kölbchen mit 5 cc Aether an dem Apparat, giesst oben die verdünnte Natronlauge durch den Kühlapparat ein und zieht aus. In dieser Weise bekam Verfasser aus 0,4 g Extr. Strychni von angeblich 15 % Alkaloidgehalt, welches nach Beifügung von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure in 10 cc Wasser auf dem Wasserbade gelöst und nach Abkühlung durch ein kleines, benetztes Filter filtrirt worden war u. s. w., zwei Extracte; das eine bestand aus Fett und wog 3 mg, das andere aus schneeweissen Alkaloïden: 54,4 mg = 13,6 %. — 1 g Extr. Chinae liqu., perforirt nach Beifügung von verdünnter Säure, ergab 12 mg in Aether löslicher Substanz, nach Beifügung von Alkali wurden 54 mg Alkaloïd = 5,4 % erhalten. — Die Perforationsmethode bietet nach van Ledden-Hulsebosch folgende Vortheile: 1. wird Aether verwendet; 2. durch Ansäuerung der Lösungen kann man die Verunreinigungen entfernen; 3. die Alkaloïde werden gelöst; 4 obgleich nur 25 cc Aether nöthig sind, bietet man dem Alkaloïde eine unbegrenzte Menge zur Lösung dar; 5. man kann u. A. Cinchona- und Strychnosalkaloïde in reinem Zustande und krystallinisch wägen; 6. die Gefahr einer Zersetzung der Alkaloïde ist geringfügig; 7. die Methode ist einfach, nimmt wenig Zeit in Anspruch und verlangt keine ununterbrochene Aufmerksamkeit; 8. man kann für den Apparat andere leichte Flüssigkeiten, wie Petroleum, Benzol, Amylalkohol benutzen. — Der Perforator wird von W. Geisler, Glasbläser, Spuistraat, Amsterdam, angefertigt.

Das Alkaloïdbestimmungsverfahren von van Ledden-Hulse-

bosch hat verschiedene Nachprüfungen erfahren und die Resultate derselben gehen übereinstimmend dahin, dass das Princip an und für sich Beifall verdiene, die Methode jedoch noch der Ausgestaltung und der Apparat einer Verbesserung bedürfe. Zu den hierzu gemachten Vorschlägen gehören auch diejenigen von Fr. Lieunigh [1]). Derselbe schiebt die Unzulänglichkeit der Methode dem todten Winkel in dem Behälter b zu, durch welchen die zu extrahirende Flüssigkeit nicht ganz zur Ausnutzung komme. Ausserdem steige der specifisch sehr leichte Aether zu schnell auf, um sich hinreichend mit Alkaloïd beladen zu können. Die Methode könne aber brauchbar werden, wenn 1. der Extractionsbehälter (b) verkleinert und so verändert werde, dass er allmählich von unten nach oben breiter wird, wenn 2. Kalkwasser zur Ausscheidung der Alkaloïde benutzt wird und 3. das specifische Gewicht des Aethers durch Zusatz von Chloroform bis nahe zum specifischen Gewicht der Extractlösung vergrössert wird.

E. Dieterich [2]) fand bei Nachprüfung dieser Methode, dass die angegebene Extractionsdauer bei Weitem nicht ausreicht hinzu kommt, dass die Rückstände des ätherischen Auszuges ziemlich stark gefärbt waren, so dass die Titration dadurch sehr erschwert wurde. Im Extractum Hyoscyami fand Dieterich nach der Perforationsmethode 0,810 bezw. 0,823, dagegen nach der Aether-Kalkmethode (Dieterich) 0,824 %; in Extr. Belladonnae nach dem ersteren Verfahren 1,358 bezw. 1,370 bezw. 1,422 %, dagegen nach dem letzteren Verfahren 1,45 %; in Extr. Strychni nach der Perforationsmethode 14,02 bezw. 13,10, nach der Aether-Kalkmethode 15,47 % Alkaloïde. Nach Dieterich's Ansicht entspricht die Perforationsmethode vorläufig weder in der Schnelligkeit der Ausführung noch in der Zuverlässigkeit der Resultate den Anforderungen, welche man an eine Alkaloïdbestimmungsmethode für narkotische und andere Extracte zu stellen berechtigt ist; sie ist jedoch sehr beachtenswerth und dürfte verbesserungsfähig sein.

Zur *Werthbestimmung narkotischer Extracte* empfahl A. Hilger [3]) auf der Wanderversammlung bayerischer Apotheker 1893 das Beckurts'sche Princip der Ausschüttelung, welches in folgender Weise Anwendung fand: 1 bis 2 g des Extractes werden in 10 cc einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol (90 bis 91 Volumprocente) und Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit 1 cc Ammoniak vermischt und 5 Minuten unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf beginnt eine dreimalige Ausschüttelung (stossweise) mit je 20, 15 und beim dritten Male 10 cc Chloroform. Die vereinigten Chloroformausschüttelungen werden in einem entsprechenden Apparate destillirt und zwar bis auf circa 5 cc Rückstand, welcher in einer Porzellanschale bei mässiger Wärme von Chloroform befreit und zur Trockene gebracht, bezw. bis zur

1) Pharm. Centralh. 1893, 591. 2) Helfenb. Annal. 1892, 45.
3) Pharm. Ztg. 1893, 586.

zähen Extractconsistenz eingedampft wird. Der hier bleibende Rückstand wird hierauf mit $^1/_{50}$-Normal-Schwefelsäure bei gelinder Wärme aufgenommen, diese Lösung filtrirt, das erhaltene Filtrat mit $^1/_{50}$-Normal-Kalilauge neutralisirt. Bei Anwendung von 1 g Extract. Strychni werden 25 cc $^1/_{50}$-Normal-Schwefelsäure, bei Extr. Belladonnae (2 g) 10 cc $^1/_{50}$-Normalsäure, bei Extr. Hyoscyami (2 g) 5 cc $^1/_{50}$-Normal-Schwefelsäure zur Aufnahme des Rückstandes genügen. Bei manchen Extracten war eine grössere Farbstoffaufnahme durch Chloroform zu bemerken, die aber beseitigt wurde, indem dem Chloroform ein gleiches Volumen Aether zugesetzt wurde.

Eine Arbeit von Fernand Ranwez [1]) *über die Bestimmung der Alkaloïde in den galenischen Präparaten* der belgischen Pharmakopöe ist von hohem allgemeinen Interesse. Derselbe vertritt den Standpunkt, dass man für die aus Belladonna, Hyoscyamus, Conium, Aconitum dargestellten Präparate einen Mindestgehalt an dem betreffenden Alkaloïd fordern könne, und verweist auf die zahlreichen Arbeiten über die Bestimmung der Alkaloïde, die aus den letzten Jahren, zumal aus Deutschland, vorliegen. Die praktische Ausführung zerfällt in die Gewichtsbestimmung des Alkaloïdes oder seines unlöslichen Salzes, oder die auf der Bildung eines Alkaloïdsalzes basirende volumetrische Ermittelung, welchen Operationen die Darstellung einer reinen Alkaloïdlösung vorausgeht. Die verschiedenen Extractionsmethoden richten sich nach der Natur der in Betracht kommenden Stoffe und nach der Form, in der diese vorhanden sind. Von den vielen Methoden sind die von Dieterich, Beckurts, Schweissinger und Sarnow die beliebtesten. Dieterich setzt das Alkaloïd durch einen Ueberschuss von Kalk in Freiheit und erschöpft die pulverförmige Masse mit Aether. Beckurts gebraucht statt des Kalkes Ammoniak und erschöpft durch wiederholte Ausschüttelung mit Chloroform. Die Methode von Schweissinger und Sarnow ist eine Modification dieser; statt Chloroform verwenden sie eine Mischung von Chloroform und Aether. — Die Bereitung der Extracte ist eine heikle, sorgfältige Arbeit. Die Vorschriften der deutschen und französischen Pharmakopöe sind von denen der belgischen ganz verschieden. Erstere lässt das Hyoscyamus- und Belladonnaextract aus dem ganzen Kraut darstellen, anstatt aus den Blättern allein. Vor dem Abdampfen wird der ausgepresste Saft durch Erhitzen geklärt und das Chlorophyll abgeschieden. Es resultirt ein braunes Extract. In Frankreich verwendet man zwar ebenso, wie in Belgien, nur die Blätter, klärt aber auch den Saft, reinigt ihn jedoch nach dem Abdampfen nicht durch Auflösen in Alkohol. Verfasser beschäftigte sich selbst mit der Darstellung der nach der belgischen Pharmakopöe officinellen Extracte. Er hielt sich genau an die Vorschriften unter Benutzung der vorgeschriebenen, sorgfältig gereinigten Pflanzentheile. Der durch Auspressen der zerstossenen

1) Abhandl. der Académie royale de Médecine de Belgique, Bruxelles 1893.

Blätter erhaltene Saft wurde nicht durch Papier filtrirt. Infolgedessen bleibt das Chlorophyll im Extracte und färbt es grün. Die Verdampfung geschah über dem Wasserbad bei 50 ° C. Man erzielt so ein Präparat, welches den Handelsextracten mindestens gleich kommt. Die bei der Reinigung des gekauften ganzen Krautes abgelesenen Knospen und Stengeltheile bieten interessante Zahlen; 1000 Theile Kraut geben

	Blätter	Stengel und Knospen
bei Aconitum	524	476
Belladonna	487	513
Hyoscyamus	634	366
Stramonium	352	648
Conium	581	419

Eine fernere bemerkenswerthe Thatsache ist die, dass Stengel und Knospen eine höhere Extractausbeute geben, als Blätter.

Man erhält an Extract	aus 1 kg Blätter	aus 1 kg Stengel und Knospen
bei Aconitum	23,5	27,0
Belladonna	14,5	16,4
Hyoscyamus	11,0	15,8
Stramonium	14,2	26,0
Conium	18,0	—

Aus den Zahlen ist zu folgern, welchen Vortheil sich weniger gewissenhafte Fabrikanten zuwenden, die an Stelle der Blätter das ganze Kraut verarbeiten. In nachstehender Uebersicht wird die Menge Extract angegeben, die man aus 1 kg Kraut erhält, wenn man einerseits nur die Blätter und andererseits das ganze Kraut verarbeitet:

	Extract aus Blättern	Extract aus Kraut
Aconitum	12,3	25,2
Belladonna	7,06	15,5
Hyoscyamus	7,00	13,7
Stramonium	5,00	21,8

Der Methode des Verfassers zur Alkaloïdbestimmung von Belladonna-, Hyoscyamus-, Stramonium- und Aconitextract nähert sich der von Schweissinger und Sarnow. Hiernach wiegt man 5 g des betreffenden Extractes in eine Schale, löst es auf dem Wasserbade in 10 bis 20 cc 80grädigen Alkohols und giebt 30 bis 40 cc verdünnte Salzsäure und Wasser zu, dampft auf dem Wasserbade auf ungefähr $^1/_4$ Volum ab, bringt es darauf durch weiteres Zufügen von Wasser auf die ursprüngliche Menge und dampft aufs Neue bis zu $^1/_4$ ab. Hierdurch wird aller Alkohol verjagt, die alkoholische Lösung in eine wässerige übergeführt und so auch eine vollständige Ausscheidung des Chlorophylls bewirkt. Die Lösung verdünnt man auf 50 cc, bringt sie auf ein trocknes Filter, nimmt von der filtrirten klaren Flüssigkeit $^4/_5$ d. h. 40 cc ab, verdampft sie auf dem Wasserbade bis zu 8—10 cc, giesst die

nun sirupartige Flüssigkeit in ein längliches mit einem Glasstopfen verschliessbares Glas von 60 bis 70 cc Inhalt, spült das Abdampfschälchen mit Salmiakgeist gründlich aus und überzeugt sich nach kräftigem Durchschütteln, ob die Extractlösung nunmehr auch einen starken Ueberschuss von Ammoniak enthält. Alsdann fügt man 15 cc einer Mischung von 15 cc Chloroform und 25 cc Aether zu, schüttelt wiederholte Male um, lässt absetzen und nimmt darauf vermittelst einer Pipette 25 cc der überschwimmenden klaren, ätherischen Lösung ab, bei einzelnen Extracten, insbesondere aber bei dem Aconitextract kommt es vor, dass die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten schwer oder gar nicht von Statten geht und die Mischung schleimig aussieht. Hilft dann selbst längeres Stehenlassen nicht, so stopft man die Flasche fest zu, erwärmt sie auf 60—70 °, öffnet jedoch erst wieder nach dem Erkalten. Die abgegossenen 25 cc der ätherischen Flüssigkeit bringt man in einen Erlenmeyer'schen Kolben, destillirt bis auf einige cc ab und dampft dann durch Einleiten eines kalten Luftstromes weiter ab. Sehr zu vermeiden ist es, dass man das trockne Extract einer höheren Temperatur aussetzt. Dieses besteht aus einer alkaloïdischen, fast ungefärbten oder höchstens etwas gelblichen Masse, welche man in einigen cc Alkohol löst, ein bis zwei Tropfen Lackmustinctur zugiebt und dann mit $\frac{N}{100}$ Schwefelsäure titrirt. Jeder cc derselben entspricht 0,00289 g Atropin, 0,00289 g Hyoscyamin, 0,00289 g einer Mischung von Atropin und Hyoscyamin und 0,00533 g Daturin. Man multiplicirt diese Zahl mit der entsprechenden Anzahl Cubikcentimeter, das erhaltene Product dann mit 40 und hat so die in 100 g Extract enthaltene Alkaloïdmenge. Lackmustinctur wird von dem Verfasser der Cochenille- und der Rosolsäure vorgezogen. Die Titration soll unter dem Abschluss von sauren oder ammoniakalischen Dämpfen vorgenommen werden. — Das flüchtige Coniin muss auf andere Weise bestimmt werden. Die erste Methode bildet eine kleine Modification des für Belladonna, Hyoscyamus, Stramonium beschriebenen Verfahrens. Zur Extraction verwendet man statt der Mischung von Chloroform und Aether ausschliesslich nur Aether, der sich bei niederer Temperatur verflüchtigt und keine oder nur äusserst wenig Coniindämpfe mit fortreisst. Man destillirt den Aether bei sehr niederer Temperatur ab und sistirt, wenn ungefähr $^3/_4$ der Flüssigkeit übergegangen sind, verjagt den Rest durch Einleiten eines kalten Luftstroms und hört auf, sobald ein Coniingeruch sich bemerkbar macht. Man titrirt mit $\frac{N}{100}$ Schwefelsäure. Jeder cc entspricht 0,00127 Coniin. Bei nicht sorgsamem Arbeiten erleidet man allerdings Verluste. Das zweite Verfahren nähert sich dem von Dieterich. Man wiegt 2,5 g, scheidet nach der früher beschriebenen Methode das Chlorophyll ab, bringt die Extractlösung auf 25 cc, zieht hiervon 20 cc ab, verdampft bis auf ca. 5 cc,

giebt dann 10 g ungelöschten, grob gepulverten Kalk zu, fügt jedoch, um zu heftiges Erhitzen zu vermeiden, vorher etwas Aether zu, bringt die Masse in einen Soxhlet-Apparat (oder einen ähnlich construirten), den man mit einem starken Wattepfropf verstopft. Den zur Erschöpfung der Masse dienenden Aether giesst man wiederholte Male zurück, giebt dann 5 cc Normalschwefelsäure zu, schüttelt um, destillirt den Aether ab und titrirt den Säureüberschuss vermittelst $\frac{N}{100}$ Natronlauge. Hierauf zieht man die Zahl der gefundenen cc von der Ziffer 50 ab, multiplicirt die Differenz mit der Zahl 0,00127 und das dann erhaltene Product mit dem Faktor 50. Auch auf diese Weise berechnet sich das in 100 g Extract enthaltene Alkaloïd. Man macht eine Gegenprobe, indem man die Kalkmischung von Neuem mit Aether erschöpft und den Alkaligehalt bestimmt. — Ein wichtiger Punct ist die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, denn hiernach variirt natürlich auch der Alkaloïdprocentgehalt. Verfasser basirte seine Berechnungen auf getrocknetes Extract. Die Feuchtigkeit bestimmte er, indem er einige Gramm 5 bis 6 Stunden lang einer Temperatur von 100° aussetzte. Die zur Alkaloïdbestimmung selbst dienende Probe darf man jedoch nicht solch lange Zeit dieser Temperatur aussetzen, da man befürchten muss, dass sich das Alkaloïd theilweise zersetzt. Und thatsächlich ergab getrocknetes Extract weit niedere Ziffern:

	Menge des in 100 g Extract enthaltenen Alkaloïds:	
	Directe Bestimmung	Bestimmung nach 6stündigem Austrocknen
Extract. Hyoscyami	0,983	0,794
	0,527	0,438
	0,500	0,484
Extract. Belladonnae	1,673	1,430
	2,252	1,689
Extract. Stramonii	1,424	1,183
Extract. Conii	0,311	0,262

Verfasser erhielt, nachdem er den Feuchtigkeitsgehalt der betreffenden Extracte ermittelt hatte, folgende Ergebnisse:

(Siehe die Tabelle auf der folgenden Seite.)

Zieht man nun die Menge Blätter und Stengel in Betracht, die im ganzen Kraute enthalten sind, ferner die Ausbeute dieser Theile an Extract, den Gehalt dieser Extracte an Alkaloïden, so kann man wohl annähernd die Alkaloïdmenge berechnen, die in den Extracten aus dem ganzen Kraut enthalten sind.

	Procentgehalt im Extracte		
	a) aus Blättern	b) aus Stengel und Blüthenspitzen	c) aus dem ganzen Kraute
Belladonna	4,348	2,712	3,513
Hyoscyamus	0,983	0,527	0,760
Stramonium	1,424	0,788	0,931
Aconitum	2,610	1,705	2,140

Name	Herkunft	Feuchtigkeit in Proc.	Alkaloïdmengen	
			nicht vorher getrocknes	trockenes
Belladonna	typisches Blätterextract	7,99	3,997	4,348
	Extract aus Stengeln und kleinen Knospen	6,41	2,537	2,712
	gekauftes Extract A.	18,1	1,843	2,252
	" " B.	13,68	1,750	2,025
	" " C.	4,62	1,596	1,673
Hyoscyamus	typisches Blätterextract	5,4	0,930	0,983
	Extract aus Stengeln und Blüthenknospen	4,66	0,503	0,527
	gekauftes Extract A.	18,8	0,406	0,500
	" " B.	16,9	0,584	0,670
	" " C.	10,48	0,483	0,539
Stramonium	typisches Blätterextract	13,33	1,236	1,424
	Extract aus Stengeln und Blüthenknospen	12,48	0,689	0,788
	gekauftes Extract A.	11,06	1,059	1,197
	" " B.	25,73	0,902	1,214
Aconitum	typisches Blätterextract	11,4	2,308	2,610
	Extract aus Stengeln und Blüthenknospen	11,5	1,526	1,705
	gekauftes Extract A.	7,92	0,880	1,110
	" " B.	25,49	1,623	2,179
Conium	Blätterextract . . .	7,2	0,894	0,963
	gekauftes Extract A.	14,59	0,630	0,730
	" " B.	16,17	0,374	0,446
	" " C.	9,67	0,291	0,311

Die Blätterextracte sind also alkaloïdreicher als diejenigen der Stengel, demnach sind die auch aus ganzem Kraute dargestellten Extracte weniger alkaloïdreich, als die officinellen Producte der belg. Pharmokopöe. Verfasser will kein bestimmtes Urtheil abgeben, warum die von ihm selbst bereiteten Extracte alkaloïdreicher sind als die gekauften. Der Verdacht liegt indess nahe, dass der Fabrikant zum mindesten statt der Blätter allein das ganze Kraut verwendet. Eine weitere interessante Frage ist die, ob das Verfahren der Chlorophyllabscheidung nicht den Alkaloïdgehalt beeinflusst. Gleichzeitig aus derselben Waare dargestelltes braunes Stechapfelblätterextract ergab 1,037 % Alkaloïd, während das chlorophyllhaltige grüne Präparat einen Gehalt von 1,424 Alkaloïd zeigte. Hiernach ist der Schluss gerechtfertigt, dass die Filtration eine gewisse Menge Alkaloïd zurückhält, die an Chlorophyll gebunden ist.

Den Tincturen ist nach der beschriebenen Richtung hin wenig Aufmerksamkeit zugewendet worden. Zur Alkaloïdbestimmung giebt man 50 cc in eine Schale, fügt etwas verdünnte Salzsäure hinzu, dampft ab, nimmt den Rest mit Wasser auf, bringt nach Abscheidung des Chlorophylls die Lösung auf 50 cc, filtrirt, zieht vom Filtrat 40 cc ab und dampft diese bis auf 3—4 cc ein, behandelt mit Ammoniak, schüttelt sie mit 40 cc einer Mischung

von Aether und Chloroform, lässt absetzen, zieht 25 cc ab, die zur Titration dienen, und berechnet die in 1 Liter enthaltene Alkaloïdmenge in früher beschriebener Weise. Verfasser erhielt folgende Resultate:

	Alkaloïdmenge in 1 Liter enthalten: a) selbstbereitete Tinctur	b) gekaufte Tinctur
Aconitum	0,978	0,394
Belladonna	0,781	0,545
Hyoscyamus	0,183	0,171
Stramonium	1,285	0,331
Conium	0,109	0,688

Zur Darstellung der Alkoholaturen, der Tincturen aus frischem Kraut, verwendete Verfasser dieselbe Waare, wie zur Bereitung seiner Extracte, stellte indess auch aus Stengeln und Blüthenspitzen Alkoholaturen dar. Folgende Tabelle zeigt die Resultate seiner Arbeit, die Ausbeute bezieht sich stets auf 1 Kilo Rohstoff:

Droge	spec. Gewicht der Alkoholatur	Gewicht	Volum
		g	cc
Aconitblätter	0,9425	1400	1486
Stengel und Spitzen von Aconit	0,940	1248	1327
Belladonnablätter	0,950	1420	1495
Stengel und Spitzen von Belladonna	0,945	1480	1566
Blätter von Bilsenkraut	0,9425	1540	1634
Stengel und Spitzen von Bilsenkraut	0,945	1492	1579
Stechapfelblätter	0,955	1520	1603
Stengel und Spitzen vom Stechapfel	0,975	1400	1435
Coniumblätter	0,945	1500	1587
Stengel und Spitzen von Conium	0,950	1500	1587

Der Gehalt an Alkaloïden ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Alkoholatur:	Provenienz:	Die in 1 Liter enthaltene Alkaloïdmenge:
Aconitum	Typische Alkoholatur aus Blättern	0,616
	„ „ aus Stengel und Blüthenspitzen	0,405
	Gekauftes Präparat A.	0,280
	„ „ B.	0,250
Belladonna	Typische Alkoholatur aus Blättern	0,510
	„ „ aus Stengel und Spitzen	0,393
	Gekaufte Alkoholatur	0,391

Alkoholatur:	Provenienz:	Die in 1 Liter enthaltene Alkaloïdmenge:
Hyoscyamus	Typische Alkoholatur aus Blättern	0,317
	„ „ aus Stengel und Spitzen	0,245
	Gekaufte Alkoholatur A.	0,162
	„ „ B.	0,081
Stramonium	Typische Alkoholatur aus Blättern	0,214
	„ „ „ Stengeln	0,172
	Gekaufte „ A.	0,193
	„ „ B.	0,300
Conium .	Alkoholatur aus Blättern	0,232
	„ „ Stengeln	0,118
	Gekauftes Präparat	0,129

Hiernach berechnet sich die mittlere Alkaloïdmenge pro 1 Liter Alkoholatur:

aus Herba Aconiti	0,521
„ „ Belladonnae	0,443
„ „ Hyoscyami	0,247
„ „ Stramonii	0,187
„ „ Conii	0,184

Die Vergleichung der selbstdargestellten Alkoholatur mit derjenigen des Handels ergiebt, dass man entweder nicht die nöthige Sorgfalt zur Darstellung derselben verwendet, oder dass man statt der Blätter allein das ganze Kraut verarbeitet. Vergleicht man die Alkoholaturen mit den Tincturen, so findet man, dass letztere im Allgemeinen alkaloïdreicher sind, als erstere. Es liefern 1000 g frischer Pflanzentheile:

	als Alkoholatur	als Extract
	nachstehende Alkaloïdmenge:	
Folia Aconiti	0,915	0,542
Stipites et summitates Aconiti	0,537	0,412
Folia Belladonnae	0,762	0,580
Stipites et summitates Belladonnae	0,615	0,416
Folia Hyoscyami	0,519	0,102
Stipites et summitates Hyoscyami	0,377	0,0795
Folia Stramonii	0,343	0,175
Stipites et summitates Stramonii	0,243	0,205
Folia Conii	0,468	0,161

Die Alkoholatur enthält stets eine grössere Menge Alkaloïds. Hiermit scheint bewiesen, dass die bis jetzt übliche Darstellung der Extracte zum mindesten mangelhaft ist, sie lässt in der Pflanze stets noch eine beträchtliche Menge Alkaloïd zurück. Wahrscheinlich befindet sich ein Theil Alkaloïd in einer in Wasser unlöslichen Form in der Pflanze. —

Die Bestimmung des wirksamen Princips in den Oelen geschieht wie folgt: Man mischt 50 cc Oel mit ebenso viel hochgrädigem Alkohol, giebt darauf etwas verdünnte Salzsäure zu, er-

wärmt unter Umschütteln, fügt etwas Wasser zu und verdampft unter Erhitzen bis zum Siedepuncte unter fortwährend erneutem Wasserzusatz, filtrirt durch ein vorher angefeuchtetes, dichtes Papierfilter, wäscht mit warmem Wasser nach, dampft das Filtrat bis auf ungefähr 10 cc ab, giebt Ammoniak zu, schüttelt dann mit 50 cc Aether-Chloroformmischung, zieht hiervon 40 cc ab und verfährt, wie bereits beschrieben. Das Resultat ist mit 25 zu multipliciren, um die in einem Liter Oel enthaltene Alkaloïdmenge zu finden. —

Bei den Salben und Pflastern wendet Verfasser dasselbe Verfahren, wie bei den Oelen, an, allerdings mit folgendem Unterschiede: Man wiegt die Masse, statt sie zu messen, filtrirt die heisse Masse durch ein mit einem heissen Sandbad umgebenen Trichter. Folgende sind die vom Verfasser erhaltenen Resultate:

	Alkaloïd pro 1 Liter
Typisches Bilsenkrautöl	0,170
Bilsenkrautöl des Handels	0,090
Typisches Belladonnaöl	0,091
Belladonnaöl des Handels	0,196
Belladonnaöl aus einer Apotheke	0,154
	Alkaloïd pro 100 Gramm
Salbe aus Belladonnaextract des Handels	0,167
Pflaster aus Belladonnaextract des Handels	0,244
Bezogenes Pflaster	0,159
Bezogenes Coniumpflaster	0,067

Im Allgemeinen ergeben die zahlreichen, weitschichtigen Untersuchungen des Verfassers, dass die Handelswaare in der Regel als eine inferiore der gegenüber anzusehen ist, die man sich selbst bereitet. Daraus ergiebt sich für den Apotheker die absolute Nothwendigkeit, dass, falls er seine Präparate nicht selbst darstellen will, er den gekauften doch zum wenigsten eine sehr sorgfältige Untersuchung angedeihen lassen muss. Ferner ergiebt sich der grössere Alkaloïdreichthum der aus Blättern dargestellten Präparate, gegenüber den aus den sonstigen Blattgebilden bereiteten. Die Tincturen scheinen wirksamer, als die entsprechenden Alkoholaturen. Weiter erhellt, dass die heutige Methode der Extractdarstellung keineswegs eine vollkommene ist, es verbleibt in der Pflanze immer noch eine beträchtliche Menge Alkaloïd, dessen Gesammtgehalt aber in die Alkoholatur überzugehen scheint. Nach den Untersuchungen, die Verf. mit Extr. Stramonii anstellte, muss man vermuthen, dass die grünen, noch chlorophyllhaltigen Extracte alkaloïdreicher sind, als die braunen, chlorophylllosen. Zum Schluss muss noch der beträchtliche Unterschied im Alkaloïdgehalt bei den einzelnen Präparaten kritisch in Betracht gezogen werden.

Die Fehler, welche das Wiegen der bei den einzelnen *Alkaloïdbestimmungsmethoden* mehr oder weniger rein gewonnenen Alkaloïde

mit sich bringt, sind zwar von Schweissinger und Beckurts, sowie anderen deutschen Forschern längst erkannt und bewiesen worden, aber es ist erfreulich, dass auch in Amerika die Erkenntniss Platz greift, dass es richtiger ist, den wirklichen Alkaloïdgehalt in den entsprechend gereinigten Auszügen titrimetrisch zu bestimmen. Eine sorgfältige experimentelle Arbeit von Caspari und Dohme[1]) kommt zu dem Schlusse, dass die maassanalytische Bestimmung der Alkaloïde mit volumetrischer Säurelösung die zuverlässigste und genaueste Methode unter den heutzutage bekannt gewordenen ist, während gewichtsanalytische Resultate in Folge der Unreinheit der zur Wägung gekommenen Alkaloïde hingegen meist unzuverlässig und falsch sind. Eine vergleichende Prüfung der bisher bekannt gegebenen volumetrischen Methoden zeigt, dass einige derselben für manche Drogen mehr und für andere minder brauchbar sind. Zu den noch nicht beseitigten Uebelständen der volumetrischen Methoden gehört es freilich, dass bei den Ipecacuanha-, Aconitum- und Gelsemiumpräparaten die Formeln der darin enthaltenen Alkaloïde hinsichtlich der Grösse ihres Molekulargewichts noch nicht genau genug bekannt sind und dass andererseits in Strychnos-, Aconitum- und Cinchonapräparaten zwei oder mehrere Alkaloïde von verschiedenem Molekulargewicht enthalten sind. Die erste Fehlerquelle wird sich beseitigen lassen, wenn die Formeln der in Frage stehenden Alkaloïde sicher festgestellt sein werden, während die zweite Fehlerquelle die Nothwendigkeit auferlegt, eine besondere Analyse jedes einzelnen Drogenmusters zu machen, um die genauen Procentverhältnisse der darin enthaltenen Alkaloïde zu bestimmen. Als Indicator empfehlen die Verfasser die in der neuen Amerikanischen Pharmakopöe eingeführte Brasilholzabkochung (Herzholz von Peltophorum dubium Britton), welche sogar in Fällen von gefärbten Rückständen die Endreaction scharf angiebt.

E. Dieterich[2]) hat die Controlprüfung seiner Extracte regelmässig fortgesetzt und die von ihm angegebenen Identitätsreactionen (s. Jahresber. 1892, 603) überall bewährt gefunden. Für *Feuchtigkeits-, Asche- und Alkaloïdgehalt von Extracten* ermittelte er folgende Zahlen:

Extractum	% Feuchtigkeit	% Asche	K_2CO_3 in 100 Asche	% Alkaloïde	Bemerkungen
Absinthii	24,25	23,00	47,7	—	
Aloës	7,50	1,00	8,5	—	
„	6,45	1,05	Spuren	—	
Belladonnae	—	—	—	1,24	
Belladonnae sicc.	—	—	—	0,73	
Calami	23,75	8,45	16,38	—	
Cascarae Sagrad.	17,55	2,80	50,52	—	

1) Amerik. pharm. Rundsch. 1893, No. 10. 2) Helfenb. Annal. 1892, 38.

Extractum	% Feuchtigkeit	% Asche	K_2CO_3 in 100 Asche	% Alkaloïde	Bemerkungen
Cascarae Sagrad. . .	22,05	3,10	11,13	—	
Cascarillae	25,20	31,50	5,71	—	
„	18,10	29,25	16,10	—	
Chinae aquos. . . .	25,95	6,70	20,08	—	
Chinae spirit. . . .	6,55	2,85	—	—	
„ „ . . .	4,25	1,95	7,08	—	
Colocynthidis	1,80	15,85	52,37	—	
„	2,65	19,35	45,47	—	
„	2,35	16,10	49,83	—	
Colombo sicc. . . .	7,85	15,30	53,33	—	
Cubebarum	32,70	0,50	—	—	
Dulcamarae	26,30	11,30	36,64	—	
Ferri pomatum . . .	30,55	10,75	17,65	—	6,20
„ „ . . .	22,85	11,25	14,57	—	6,73 % Fe
„ „ . . .	29,15	10,45	14,20	—	5,60
Filicis	1,15	0,50	—	—	
„	1,60	0,50	—	—	
„	1,75	0,45	—	—	
Helenii	25,85	8,90	47,49	—	
Hyoscyami	—	—	—	0,95	
„	—	—	—	0,67	
„	—	—	—	0,52	
„	—	—	—	0,61	
„	—	—	—	0,81	
Hyoscyami sicc. . .	—	—	—	0,32	
„ „ . .	—	—	—	0,42	
„ „ . .	—	—	—	0,51	
Liquiritiae radic. . .	26,35	5,15	26,80	—	
„ „ . .	24,85	5,80	39,51	—	
„ „ . .	26,40	5,05	48,30	—	
Malti	24,05	1,30	—	—	66,74
„	30,25	1,50	—	—	64,35 %
„	25,95	1,35	—	—	67,89 Maltose
„	26,20	1,20	—	—	53,19
Myrrhae	11,40	6,50	3,72	—	
Opii	—	—	—	23,35	
„	—	—	—	29,20	
Quassiae	4,0	17,85	15,13	—	
Rhei	11,00	5,90	38,00	—	
„	10,75	6,20	48,71	—	
„	6,45	6,70	47,63	—	
Scillae	18,40	0,70	43,57	—	
Secalis cornuti . . .	18,30	11,30	35,65	—	
„ „ . . .	23,30	13,25	33,85	—	
„ „ . . .	21,10	13,95	32,40	—	
„ „ . . .	18,90	11,10	37,61	—	
Strychni	—	—	—	17,29	
„	—	—	—	16,19	
Tamarindorum . . .	27,60	1,90	60,00	—	17,81 % fr. Säure
Taraxaci	21,85	22,10	49,20	—	
Trifolii fibrini . . .	23,90	18,30	69,75	—	
Valerianae	26,05	6,55	39,50	—	

Frühere Untersuchungen von Dunstan und Ransom ergaben ein Schwanken des alkohol. *Belladonnaextractes* von 1,65—4,45 % Alkaloïdgehalt, Cowie fand ein solches von 1,6—4 %. John Barclay[1]) fand nach Untersuchung von 6 Mustern den Alkaloïdgehalt der Tinctur von 0,06—0,26 %, bei dem Belladonnaliniment von 0,067—0,274 % schwankend. Bei 7 Mustern Extractum Belladonnae spirit. spiss. viride schwankte der Aschengehalt von 14,4—19,3 %, der Alkaloïdgehalt von 0,87—1,37 % nach gewichtsanalytischer und von 0,77—1,24 % nach maassanalytischer Bestimmung. Die Untersuchung der Droge selbst ergab nach verschiedenen Jahrgängen ein Schwanken von 0,36—0,56 %, der mittlere Procentgehalt aus 23 Untersuchungen stellte sich auf 0,48 %. Uebrigens ist es eine bekannte Thatsache, dass man schon Wurzeln von einem Procentgehalt bis zu 0,8 % verarbeitet hat. Nach Ansicht des Verfassers sollte der Alkaloïdgehalt des alkohol. Extractes auf 3, der der Tinctur auf 0,025 und der des Liniments auf 0,25 % normirt werden. Zur Ermittelung des Alkaloïdgehaltes empfiehlt Barclay folgendes Verfahren: Zehn Gramm fein gepulverte Wurzel erschöpft man mit je 60 Th. Alkohol und Chloroform, schüttelt das Percolat mit schwefelsäurehaltigem Wasser dreimal aus, wäscht die saure Alkaloïdlösung mit Chloroform, macht sie dann alkalisch, zieht das Alkaloïd mit einer Mischung von Aether und Chloroform aus, dampft den Auszug über dem Wasserbade ab, fügt dem erhaltenen Extracte 5 cc Essigsäure und 20 cc destillirten Wassers zu und erwärmt das Ganze über dem Wasserbade unter Umrühren so lange, bis eine homogene Masse entstanden ist. Man bringt dieselbe dann in eine 100 cc haltende Flasche, wäscht die Abdampfschale mit etwas destill. Wasser nach, giebt 40 cc einer 25 % igen Bleiacetatlösung zu, schüttelt um und füllt das Ganze auf 100 cc auf. Nach einigen Stunden filtrirt man 50 cc in einen Messcylinder von 100 cc ab, fügt 40 cc einer gesättigten Lösung von Natriumphosphat zu und füllt mit dest. Wasser auf 100 cc auf. Nach gehörigem Umschütteln lässt man 12 Stunden stehen, damit sich das Bleiphosphat völlig absetzt, und bringt 50 cc in einen Glasscheidetrichter, versetzt mit Ammoniak und zieht das präcipitirte Alkaloïd nach und nach mit Chloroform aus, bringt letzteres in eine tarirte Abdampfschale, dampft über kochendem Wasser ab und wiegt das restirende Alkaloïd. Dasselbe wird dann in 5 cc einer $\frac{N}{10}$ HCl gelöst und mit $\frac{N}{100}$ KHO titrirt, indem man dabei Methylorange als Indicator verwendet. Multiplicirt man den erhaltenen Betrag mit 40, so hat man die in 100 g Wurzel enthaltene Alkaloïdmenge. — Zur *Darstellung eines standardisirten Extractes* wendete Verfasser folgendes Verfahren an: 16 Unzen fein gepulverter Wurzel macerirt er 48 Stunden lang mit 50 Unzen rectif. Weingeist, bringt das Gemenge in einen Percolator

1) Pharm. Journ. and Transact. 1893, No. 1184, 740—742.

und setzt die Percolation mit einem Gemisch von rectif. Weingeist und Wasser so lange fort, bis 50 Unzen Fluidextract erhalten werden. Dann destillirt man den Spiritus ab und dampft den Rückstand zur Extractdicke ab. Dieses Extract bezeichnet man mit A. Verfasser erhielt 580 grains. Nun setzt man die Percolation der Remanenz mit einer Mischung von Spiritus und Wasser fort, bis man 20 Unzen Fluidextract erhält. Dieselben ergaben 1277 grains Extract (Extract B). Alsdann bestimmt man nach angegebener Methode den Alkaloïdgehalt von Extract A und den von Extract B. Ersteren fand Verf. in dem concreten Falle zu 5,31 %, letzteren zu 0,809 %. Nun ist auszurechnen, wieviel Extract A man zu Extract B mischen muss, um ein Extract von 3 % Stärke zu erhalten. In dem Falle des Verfassers kamen auf 22 Theile A 23 Theile Extract B. In ähnlicher Weise sind standardisirte Tincturen und Linimente ebenfalls darzustellen.

Zur *Prüfung des Extractum Cinchonae liquidum de Vrij.* Bekanntlich hat de Vrij, der zuerst zur richtigen Darstellung des flüssigen Extractes aus cultivirter ostindischer Succirubrarinde anregte, nur dasjenige als das richtige, woran er seinen Namen verknüpfte, anerkannt, welches in Vacuo bereitet ist und ausserdem wenigstens 5 % Alkaloïde und wenigstens 7 % Chinotannate enthält. Zur Prüfung des Gehaltes an diesen letzteren Stoffen giebt de Vrij[1]) die folgende Methode: Man wägt in einem tarirten Schälchen 10 g des Extractes ab und giebt 10 cc einer 10 %igen Natriumacetatlösung dazu. Ist das Extract in der That im luftleeren Raume eingedampft, so wird das durch Beifügung der Natriumacetatlösung entstandene breiartige Gemisch nur sehr wenig gefärbt erscheinen und beim Umrühren mit einem Glasstäbchen hellrosa gefärbt sein. Man stellt das Schälchen sofort auf das Wasserbad, wobei das Chinotannat fast unmittelbar schmilzt und die überstehende Flüssigkeit klar wird. Sobald dies geschehen ist, nimmt man das Schälchen vom Wasserbade und lässt es erkalten. Die überstehende Flüssigkeit wird dann trübe, indem das Chinotannat fest wird und am Boden haftet. Man giesst nun die trübe Lösung in ein kleines Becherglas und lässt zum Absetzen 24 Stunden ruhig stehen, indem man die letzten Tropfen Flüssigkeit im Schälchen mit Filtrirpapier entfernt. Das Schälchen nebst Inhalt wird auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen, sobald constantes Gewicht eingetreten ist, was befördert wird, wenn man das Chinotannat fortwährend rührt und fein reibt, wobei es in ein hellrothes Pulver umgewandelt wird. Beträgt das Gewicht dieses Pulvers 0,7 g oder mehr und besitzt es die geforderte blassrothe Farbe, so kann man gewiss sein, dass das Extract mehr als das geforderte Minimum von 7 % Chinotannat von guter Qualität liefert, und braucht man sich um die abgegossene und zum Absetzen hingestellte Flüssigkeit nicht zu kümmern. Falls die Menge des gewogenen Chinotannats aber geringer

1) Pharm. Weekbl. 1892, No. 46.

ist als 0,7 g, so wird die abgegossene und klar gewordene Flüssigkeit von dem entstandenen Bodensatze abgegossen, dieser in wenig Weingeist gelöst, der Weingeist verdampft und der trockene Rückstand gewogen. Das Gesammtgewicht des Chinotannats muss dann wenigstens 0,7 g betragen.

Zur *Bestimmung des Hydrastingehaltes in Extract. Hydrastis fluid.* empfiehlt E. G. Eberhardt [1]) folgende Methode: In einem 125 cc haltigen Erlenmeyer'schen Kolben werden 25 cc des Fluidextractes auf etwa 60° erwärmt, dann nach und nach 10 cc Aether und schliesslich 25 cc einer 2 %igen Ammoniaklösung hinzugesetzt. Der Inhalt der Flasche wird durch Schwenken gründlich gemischt und dann für 12 Stunden bei Seite gestellt. Während der ersten zwei Stunden wird die Flüssigkeit hin und wieder umgeschwenkt. Nach 12stündigem Stehen wird dieselbe mit dem Niederschlage auf einen Trichter gegossen, dessen Mündung zuvor mit Watte lose verstopft und dann tarirt worden ist. Die Flüssigkeit läuft leicht ab uud die flockige, gefärbte Ausscheidung fliesst durch die Wolle, während die Krystalle auf dieser zurückgehalten werden. Dieselben werden mit destillirtem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Dann wird der Trichter mit Inhalt bei 80 bis 90° getrocknet und gewogen und damit nach Abzug der Tara das Gewicht des Hydrastins gefunden. Mit 4 multiplicirt, ergiebt dasselbe den Procentgehalt des Extractes. — Nach Angaben von F. A. Thompson [2]) betrug der Alkaloïdgehalt in 9 Sorten Rhiz. Hydrastis 3,0—4,2 % Berberin und 1,8—2,7 % Hydrastin.

Virgil Coblentz [3]) hat die einzelnen Methoden von Beckurts, Dunstan, Lyons und Lloyd zur *Werthbestimmung des Extractum Strychni* einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Nach Beckurts ist das trockne Extract in einem Scheidetrichter in einer Mischung von Alkohol, Ammoniak und Wasser zu lösen, hierauf wiederholt mit so viel Chloroform auszuschütteln, bis alles Alkaloïd der Lösung entzogen ist. Zur Alkaloïdbestimmung selbst ist $^1/_{10}$ N. Schwefelsäurelösung und $^1/_{100}$ N. Natronlösung anzuwenden. Dunstan und Short lösen das Extract in wässeriger Sodalösung im Scheidetrichter, schütteln die Lösung zur Entfernung der Alkaloïde mit Chloroform aus, behandeln die chlorformige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, in welche die Alkaloïde übergehen, während das Chloroform den Farbstoff und Fette in Lösung behält. Zu der sauren Alkaloïdlösung giebt man Chloroform und Ammoniak im Ueberschuss, dampft das Chloroform ab und wiegt den Rückstand. Nach Lyons löst man das Extract in schwefelsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Aether, wäscht dann zur Entfernung der Fett- und Farbstoffe die Lösung nach und nach mit Aether und dann mit einer Mischung von Chloroform und Aether aus, giebt hierauf überschüssiges Ammoniak zu und zieht alsdann die Alkaloïde nach

1) Amer. pharm. Rundsch. 1893, 180. 2) ebendort.
3) Amer. pharm. Rundsch. 1893, 159.

und nach durch eine Mischung von Chloroform und Aether aus, dampft diese ab und wiegt. Nach Lloyd soll man das getrocknete, gewogene Extract in einer geeigneten Flüssigkeit lösen und hiervon 5 oder 10 cc zur weiteren Bestimmung verarbeiten. Sich hieran anschliessend, verfuhr Verfasser folgendermaassen: 1 g des bei 100° C. getrockneten Extractes wird in einer graduirten Röhre mit 20 cc einer Mischung von 4 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser übergossen, bei gelinder Wärme gelöst und dann mit demselben Menstruum auf 25 cc aufgefüllt. Mit Hülfe einer Pipette oder graduirten Röhre zieht man nun genau 5 cc (gleich 0,2 g Extract) ab, spült mit 10 cc Chloroform nach, giebt zu dieser Mischung von Extract und Chloroform alsdann 1 cc Eisenchloridlösung und hernach überschüssiges Natriumbicarbonat, rührt tüchtig um, fügt, wenn nöthig, einen Tropfen Glykoselösung zu und versetzt nach und nach mit etwas Chloroform, um sämmtliche Alkaloïde zu lösen. Den Ueberschuss der Lösung verwendet man zu Controlversuchen. Den erhaltenen Rückstand dagegen löst man in 1 cc Alkohol und dampft aufs Neue ab. Auf diese Weise wird alles Chloroform entfernt. — Alkaloïdische amorphe Rückstände sind oft hygroskopisch und zwar meist in solchem Maasse, dass ihr Gewicht sogar während des Wägens zunimmt. Hierzu benutzt man am geeignetsten ein becherförmiges Glas mit eingeschliffenem Deckel; nachdem man bei 110° C. getrocknet, setzt man den Deckel auf und lässt im Exsiccator erkalten. Nachstehend giebt Verfasser eine Tabelle der Resultate, die er (a und b) und C. O. Wells (c und d) nach den verschiedenen Methoden erzielte.

	1. Beckurts		2. Dunstan		3. Lyons		Lloyd		
	Gewicht	Titer	Gewicht	Titer	Gewicht	Titer	Gewicht		Titer
a.	12,10	9,11	11,40	8,93	10,80	9,15	9,38	9,26	9,18
b.	12,32	—	11,31	—	10,90	—	9,45	9,31	9,23
c.	11,98	9,18	12,15	9,01	10,98	8,98	9,63	9,29	9,16
d.	12,08	—	11,95	—	11,15	—	9,40	9,28	9,21

Nach den Methoden 1, 2, 3 (Extraction der Alkaloïde durch Ausschütteln mit Chloroform oder Aether und verdünnter Schwefelsäure) erzielt man höhere und differirendere Ziffern, weil eben trotz aller Sorgfalt und Geschicklichkeit des Arbeitenden doch Fett- und Extractivstoffe in das Endergebniss hereinkommen. Wendet man aber Chloroform für sich allein an, so verbleibt etwas Alkaloïd im Rückstande. Die volumetrische Prüfung giebt an, wie gross die Differenz zwischen dem gefundenen und dem wahren Alkaloïdgehalt ist, indess erfordert die Titration so viel Geschicklichkeit und langjährige Uebung, dass mancher gerne nach der Gewichtsmethode greifen wird. Die Resultate, die der Verfasser nach der maassanalytischen und gewichtsanalytischen Methode durch das von ihm modificirte Lloyd'sche Verfahren erzielte, sind sehr annähernde. Zur weiteren Prüfung machte Verfasser einen Controlversuch mit 100 cc einer alkoholischen Lösung, die 0,1 g einer Mischung von gleichen Theilen Strychnin und Brucin enthält.

Ein Theil davon ergab nach dem Lloyd'schen Extractionsverfahren 0,0112 %, nach der Titrirmethode 0,0110 % Alkaloïdgehalt. Ein zweiter 0,0115 %, beziehungsweise 0,0112 %.

Extractum Chinae frigide paratum. Zur Bereitung dieses Extractes schlägt Vorácek in Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. [1]) das folgende eigenartige Verfahren vor: Die Chinarinde wird bei niedriger Temperatur mit hinreichenden Mengen destillirten Wassers völlig ausgezogen, die Auszüge im Vacuum zur dicken Extractconsistenz eingedampft, dann in der fünffachen Menge destillirten Wassers gelöst und die Lösung in einem weithalsigen Gefässe bei Winterkälte zum Gefrieren hingestellt. Die feste eisige Masse wird in kleine Stückchen zerschlagen und diese in einem Raume von etwa + 5° C. auf ein Filter gebracht. Die Stücke schmelzen allmählich auf dem Filter, und die Filtration geht verhältnissmässig rasch von statten. Das Filtrat wird im Vacuum zur gewünschten Consistenz eingedampft. Auf diese Weise lassen sich nach Vorácek trübe lösliche Extracte in klar lösliche überführen.

Extractum Filicis. In einem Aufsatze, betitelt: „Ueber die wirksamen Bestandtheile von Rhizoma Filicis maris" weist R. Kobert [2]) an der Hand von acht einzeln beschriebenen Thatsachen nach, dass in Rhizoma Filicis keineswegs die Filixsäure das einzig wirksame Agens sei, dass vielmehr die wurmwidrige Wirkung desselben und des daraus dargestellten Extractes mit durch den Gehalt an ätherischem Oele bedingt würde, welches vermittest des fetten Filixöles ein inniges Gemisch oder gar eine lockere chemische Verbindung mit der Filixsäure bildet. In dieser Form wird das Gemisch im Darm rasch emulgirt, umspült allseitig die Bandwürmer und lähmt sie, so dass ein rechtzeitig nachgeschicktes Abführmittel sie per anum abführt. Dass sie dadurch nicht abgetödtet werden, beweist ihr Wiederaufleben in warmem Wasser. Kobert empfiehlt, Filixextracte recht verschiedener Provenienz auf ihren Gehalt an amorpher Filixsäure, sowie an fettem und an ätherischem Oele zu untersuchen, damit sich allmählich ein Urtheil darüber gewinnen lasse, ob die von der Praxis der Aerzte als brauchbar herausgefundenen Extracte sich von unbrauchbaren nur durch einen Mehrgehalt an amorph gebliebener Filixsäure, wie Poulsson glaubt, unterscheiden, oder auch durch einen Mehrgehalt an Oel. —

Eine Thatsache, auf welche neuerdings Weppen und Lüders nachdrücklichst aufmerksam machen, ist die, dass Extract aus Filixrhizomen, welche im Frühjahr gesammelt sind, eine sehr unsichere Wirkung besitzen. Es soll deshalb nur Herbstwurzel zur Verwendung kommen. Die Farbe des Extracts muss grünlich sein, und darf nie, wenn lege artis Ph. G. III aus Herbstwurzel bereitet, tiefgrün sein (s. auch Jahresber. 1892, 621).

Der Umstand, dass das *Filixextract* zu Preisen in den Handel

1) Durch Pharm. Centralh. 1893, 115. 2) Pharm. Post 1892, Nr. 52.

gebracht wird, die sich wesentlich niedriger als früher stellen, hat von verschiedenen Seiten die Vermuthung laut werden lassen, dass derartige Extracte nicht lege artis bereitet seien und eine ausgesprochen grüne Farbe des Extractes auf vorgenommene Fälschung, beziehungsweise Auffärbung mit Chlorophyll deute. Ohne das pro und das contra zu erörtern, möchten Gehe u. Co.[1]) nur darauf hinweisen, dass dies nicht immer zutreffend ist. Das aus der letzten (1892) Herbstgrabung gewonnene Extract eigener Darstellung besass — wohl eine Folge der Trockenheit des Jahres — lebhaft grüne Farbe, ohne dass ein anderer Zusatz stattgefunden hätte.

Nach Weppen u. Lüders[2]) ist die Farbe eines reinen nach dem D. A. B. III hergestellten *Farnextractes* gelblichgrün, nicht tiefgrün! Eine reingrüne Färbung rührt von zugesetztem fremden Chlorophyll oder von einem Kupfergehalte her. Der Nachweis des Kupfers gelingt am besten, wenn man die Asche des Extractes mit Salzsäure aufnimmt und nach bekannter Weise auf Kupfer prüft. In zwei Fällen wurden die Kupfermengen quantitativ bestimmt und 56 bezw. 44 mg Cu in 100 g Extract gefunden.

H. Beckurts und Peters[3]) konnten in zwei schön grün gefärbten Handelspräparaten 0,135 bezw. 0,044 % Kupfer nachweisen. Ein selbst hergestelltes, sowie ein gelblichgrünes Handelspräparat gaben eine weisse Asche, in deren Auszug Kupfer nicht nachweisbar war. Aus den vorliegenden Untersuchungen ergiebt sich, dass die tiefgrün gefärbten Filixextracte mit Misstrauen zu betrachten sind, und dass die gelblichgrüne Farbe des Extractum Filicis die normale ist. Alle rein grün gefärbten Extracte sind einer qualitativen Untersuchung auf Kupfer zu unterziehen. Zu dem Zwecke empfiehlt es sich, 5 g des Extracts zu veraschen, die Asche in verdünnter Salzsäure zu lösen und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak zu versetzen, blaue Färbung zeigt Kupfer an.

Das in Russland bereitete und auch allgemein bekannte *Farnextract* heisst Extractum Filicis maris „Wolmarense“ und verdankt seinen Namen der livländischen Stadt Wolmar, in deren Umgebung Aspid. Filix mas sehr viel vorkam, jetzt aber durch zu häufiges Graben fast vollständig verschwunden ist. „Es ist — so sagt ein Einsender E. F.[4]) aus Riga — aber nun nach meinen Erfahrungen durchaus nicht nothwendig, dass das Extract aus der aus Wolmar stammenden Wurzel bereitet wird. Aspidium Filix mas aus anderen Gegenden wirkt genau ebenso gut, wie das aus Wolmar stammende. Ich z. B. brauche nur eine Wurzel, die aus der Umgebung Rigas stammt, und ist die Wirkung beider Extracte eine gleiche. Die Ausbeute beträgt an Extract, sowohl aus der in Wolmar selbst, wie auch

1) Handelsber. von Gehe u. Co. 1893, Apr. 2) Pharm. Ztg. 1893, 722. 3) Apoth. Ztg. 1893, 594. 4) Pharm. Centralh. 1893, 118.

aus hier gesammelter Wurzel ca. 9 bis 10 % Extr. spissum (vollständig ätherfrei). Was nun die Wirksamkeit anbelangt, so glaube ich es dahin zu erklären, dass das in Deutschland bereitete Extract gewöhnlich als Extr. fluid. in den Handel kommt, während wir hier nur ein Extr. spissum benutzen. Zur Darstellung wird hier natürlich auch nur eine frisch gesammelte und rasch getrocknete, von schlechten Stellen befreite Wurzel benutzt."

Wie W. Grüning [1]) mittheilt, hat das Wolmar'sche Extract die Farbe eines jeden anderen derartigen Präparates, die Consistenz kommt jedoch derjenigen der dicken Extracte gleich. Grüning giebt trotz des zehnfach theuereren Preises nie ein anderes Präparat ab, weil es in seiner Praxis auffallenderweise noch nie seine Wirkung gegen jede Art von Bandwürmern versagte, dabei nicht mehr unangenehme Nebenwirkungen äussert, als die gleiche Dosis anderer Präparate. Wodurch die vorzügliche Wirkung hervorgebracht wird, vermag Verf. nicht anzugeben. Wahrscheinlich beruht sie auf dem grossen Gehalt an Filixsäure. Ob dieser durch eine für die Pflanze besonders günstige Bodenbeschaffenheit um Wolmar oder allein durch das nördliche Klima bedingt ist, vermag Grüning ebenfalls nicht zu entscheiden. Sicher jedoch ist er nicht einer besonderen Darstellungsmethode zu verdanken.

Ueber eine *Verfälschung von Extractum Hyoscyami*, welches durch seine lebhaft grüne Farbe auffiel, berichtet B. Seybold [2]). Dasselbe enthielt gegen 15 % eines feinen grünen Pflanzenpulvers, welches beim Filtriren der Lösung des Extractes zurückblieb.

Ueber *Extractum Malti* s. Nahrungs- und Genussmittel.

Succus Liquiritiae depuratus Marke Helfenberg. Statt des nach dem Arzneibuche aus rohem Lakritzen hergestellten Succus Liquiritiae depuratus ist mit Vortheil ein aus der getrockneten Wurzel direct bereitetes Präparat zu verwenden, wie es von der chemischen Fabrik Helfenberg bei Dresden dargestellt wird. Das Präparat liefert klare Lösungen und besitzt einen angenehm süssen Geschmack ohne kratzenden Nebengeschmack. Aus demselben Präparat fertigt genannte Fabrik Cachou und Salmiaktabletten, welche letzteren durch Comprimiren des mit Salmiak gemischten und gepulverten Succus hergestellt werden. Cachou und Salmiaktabletten werden auch in eleganter Aufmachung für den Handverkauf geliefert [3]).

Succus liquir. depuratus aus Lakritzen „Sanitas Tiflis"; von E. Utescher [4]).

Fluidextracte. F. Hoffmann [5]) macht den Vorschlag, zur *Herstellung von Fluidextracten* starke 60 %ige Essigsäure anstatt verdünnten oder starken Alkohols zu verwenden. Namentlich für Drogen, welche reich an Gehalt von ätherischen Oelen und aromatischen Harzen sind, soll sich dieses Extractionsmittel,

1) Pharm. Centralh. 1893, 128. 2) Pharm Ztg. 1893, 480. 3) Pharm. Centralh. 1893, 12. 4) Apoth. Ztg. 1893, 535. 5) Amer. Pharm. Rundschau 1893, 40.

welches zur Herstellung von Gewürzextracten für die Nahrungsmittelindustrie sich aufs Beste bewährt haben soll, eignen. Ein Vortheil der Methode ist, dass die Anwendung von Wärme völlig vermieden werden kann. Der Säuregehalt der Extracte könne bei der Herstellung im Grossen und bei Benutzung des Repercolationsverfahrens willkürlich reducirt werden, wenn von den nach dem ersten Percolate erhaltenen schwächeren Auszügen der grössere Theil der Essigsäure durch Destillation wiedergewonnen wird. Bei der dafür erforderlichen Temperatur gehe nur ein geringer Theil der aromatischen Antheile über, so dass der Rückstand diese zum grössten Theile behält. Hoffmann glaubt, dass nach den bis jetzt gemachten Versuchen mit Belladonna und Nux vomica das Verfahren auch auf arzneiliche Drogen angewendet werden könne. Die Erschöpfung des Drogenpulvers geschehe nicht nur schneller, sondern auch vollständiger. Parallelversuche haben ergeben, dass der Alkaloïdgehalt der Essigsäureextracte ein grösserer und constanter sei, auch scheine eine Aenderung oder Spaltung der Alkaloïd- und Glykosidcomplexe durch Essigsäure in geringerem Maasse stattzufinden als durch Alkohol.

Desvignes[1]) hat die *Bereitungsweise, welche das Deutsche Arzneibuch für Fluidextracte vorschreibt,* geprüft und sich darüber wie folgt ausgelassen: Das Deutsche Arzneibuch schreibt zum Erschöpfen der Drogen die Verwendung von verdünntem Alkohol allein oder eines Gemisches von solchem mit Glycerin vor, welches letztere jedoch nur in der ersten Hälfte des Extractionsprocesses zur Verwendung kommen soll. Mit Alkohol und Glycerin aber werden die Drogen nicht besser erschöpft, wohl aber der Extractionsprocess in die Länge gezogen. Auch verbietet sich dabei die Verwendung fein gepulverter Substanzen. Bei gewissen Drogen, deren Bestandtheile sich beim Abdestilliren oder Eindampfen im zweiten Theile der Operation theilweise verändern, gestattet ein geringer Glycerinzusatz, fast vollkommen das Löslichbleiben der Substanzen zu erzielen; das aber ist auch der einzige Fall, in welchem die Verwendung von Glycerin bei der Herstellung der Fluidextracte discutirbar erscheinen könnte. — Desvignes schlägt zur Aufnahme in den französischen Codex — die Fluidextracte fehlten seither unter den officinellen Präparaten in Frankreich — folgendes Verfahren vor: Von der abtropfenden Extractbrühe sollen die ersten $^4/_5$ gesammelt werden, welche bei langsamer Leitung des Extractionsprocesses $^3/_4$ der ausziehbaren Substanzen in sich schliessen. Nun wird der Extractionsprocess bis zur Erschöpfung fortgesetzt, wozu meist das fünf- bis sechsfache Gewicht an Lösungsmittel erforderlich ist. Die letzten Mengen Alkohol werden mit destillirtem Wasser verdrängt. Die nach Beiseitesetzung der ersten $^4/_5$ gewonnenen Extractbrühen werden nun vereinigt und bei möglichst niedriger Temperatur auf $^1/_5$ des Gewichts der verwendeten Droge eingedampft. Nach völligem Erkalten werden

1) Rép. de Pharm. 1893, No. 5.

die beiden Extractbrühen gemischt und einige Zeit bei Seite gestellt. In den meisten Fällen findet die Mischung statt, ohne dass dabei eine Trübung einträte und es ist dies ein Zeichen, dass bei dem Abdestilliren bezw. Verdampfen der Flüssigkeit aus der zweiten Quantität Extractbrühe eine Veränderung der gelösten Extractivstoffe nicht stattgefunden hat. Zuweilen aber haben diese Stoffe an Löslichkeit eingebüsst und es genügt dann eine kleine Quantität Glycerin, welche bei der Einstellung des Gesammtgewichtes natürlich in Betracht zu ziehen ist, um die Klarlöslichkeit wieder herzustellen. Die Fluidextracte sollen nach vier bis fünf Tagen absoluter Ruhe filtrirt werden.

Bezüglich der *Darstellung der Fluidextracte* stimmt E. Dieterich [1]) der Forderung von Linde (s. Jahresber. 1892, 613) zu: Vermeidung des Abdampfens der Nachläufe und Einstellen der Fluidextracte auf einen bestimmten Trockenrückstand. Wir wollen das Schlussglied dieser Forderung noch hinzufügen: Aufstellung einer bindenden Untersuchungsmethode, ohne welche die zu erhaltenen Ergebnisse nicht vergleichbar sind.

Die ständige Commission [2]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches will bei dem Artikel *„Extracta fluida“* folgende Aenderungen vorgenommen wissen.

Die Macerationsdauer soll aus 24 Stunden in „48 Stunden“ geändert werden. Im Absatz 4 sollen die Worte gestrichen werden: „In welchem Verhältnisse die Bestandtheile des Lösungsmittels 1 und 2 zu mischen sind, wird bei jedem einzelnen Fluidextracte genau angegeben.“ Absatz 5 soll folgende Fassung erhalten: „100 Theile der gepulverten Droge werden mit der hinreichenden Menge des Lösungsmittels 1 übergossen und mit diesem innig vermischt, bis die Droge Flüssigkeit nicht mehr aufnimmt; darauf wird die Mischung in einem gut verschlossenen Gefässe 2—3 Stunden bei Seite gestellt. Das Gemisch wird demnächst in einen geeigneten Percolator so fest eingedrückt, dass grössere Lufträume sich nicht bilden können, dann nach und nach mit soviel des Lösungsmittels 2 übergossen, dass der Auszug aus der unteren Oeffnung abzutropfen beginnt, während die Droge von dem Lösungsmittel 2 bedeckt bleibt. Nunmehr wird die untere Oeffnung des Percolators geschlossen, derselbe oben zugedeckt und das Ganze 48 Stunden bei 15—20° stehen gelassen. Nach dieser Zeit lässt man in der Weise abtropfen, dass in einer Minute 15—20 Tropfen abfliessen. — Zu Extract. Condurango fluid. soll künftig „mittelfein“ gepulverte Rinde verwendet werden, zu Extr. Frangulae fluid. statt zerschnittene „gepulverte“ und zu Extr. Hydrastis fluid. statt grob gepulverter „mittelfein“ gepulverte Wurzel.

Liquores.

Der „Verein der Apotheker Berlins“ [3]) veröffentlichte Vorschriften zur *Darstellung von „Eisenflüssigkeiten“*.

Auf die durch die Veröffentlichung dieser Vorschriften hervorgerufenen Auseinandersetzungen zwischen E. Dieterich [4]) und der Commission des Vereins der Apotheker Berlins zur

1) Helfenb. Annal. 1892. 2) Apoth. Ztg. 1893, 619. 3) Ebenda 1893, No. 27. 4) Pharm. Centralh. 1893, 259.

Bekämpfung des Specialitätenunwesens [1]) kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Der Verein der Apotheker Berlins veröffentlichte späterhin folgende *Vorschriften zu den Eisenflüssigkeiten:*

Liquor Mangani glucosat. 2 % Mn.

87 g Kal. permangan. puriss. löse in:
5000 g Aq. destill. fervid.

Der auf ca. 60° erkalteten Lösung füge hinzu: 50 g Sacchar. Amyli.

Nach einstündigem Stehen wasche den erhaltenen Niederschlag durch Decantiren und Absetzenlassen zweimal aus, sammle denselben auf einem Tuche, presse leicht ab und erwärme ihn unter Zusatz von:

600 g Sacchar. Amyli
225 g Liq. Natr. caust. Ph. G. III

in einer Porcellanschale oder besser noch Porzellan-Infundirbüchse solange auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser klar löst. Die erhaltene Lösung verdünne mit Aq. destill., dem 5 % Alkohol zugesetzt sind, bis zum Gewicht von 1500 g. (Will man das Mangan. glucosat. in Pulverform darstellen, so dampfe man die erhaltene Lösung zur Trockene ein und verreibe die Masse mit Sacch. alb. plv. bis zum Gewicht von 1000 g. Das resultirende hellbraune, in Wasser leicht lösliche Pulver enthält dann 3 % Mn.)

Liquor Ferri peptonat. 0,6 % Fe.

24 g Ferr. peptonat. sicc. löse in:
200 g Aq. destill. fervid.

Der erkalteten Lösung mische hinzu:

200 g Sir. simpl. hierauf versetze mit:
100 g Liq. Natr. caust. dilut. 1 + 9,

so dass der Anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist.

Die klare Flüssigkeit vermische mit:

370 g Aq. destill.
100 g Spiritus
3 g Tinct. Aurant.
1,5 g „ aromat.
1,5 g „ Vanill.
gtt V Aether acetic.

Liquor Ferri peptonat. c. Mangan. 0,6 % Fe, 0,1 % Mn.

24 g Ferr. peptonat. sicc. löse in:
200 g Aq. destill. fervid.

Der erkalteten Lösung mische hinzu:

200 g Sir. simpl., hierauf versetze mit:
100 g Liq. Natr. caust. dilut. 1 + 9,

so dass der Anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist.

Die klare Flüssigkeit vermische mit:

50 g Liq. Mangan. glucosat. 2 %,

dem vorher einige Tropfen Liq. Natr. caust. bis zur deutlichen schwach alkalischen Reaction zugesetzt sind.

Der klaren Mischung füge hinzu:

320 g Aq. destillat.
100 g Spiritus
3 g Tinct. Aurant.
1,5 g „ aromat.
1,5 g „ Vanill.
gtt V Aether acetic.

---

1) Pharm. Centralb. 1893, 290. 2) Apoth. Ztg. 1893, 341.

Liquor Ferri Mangan. sacchar. 0,6 % Fe, 0,1 % Mn.

200 g Ferr. oxydat. sacchar. Ph. G. III löse in:
644 g Aq. destillat. und vermische die Lösung mit:
50 g Liq. Mangan. glucosat. 2 %
100 g Spiritus
3 g Tinct. Aurant.
1,5 g „ aromat.
1,5 g „ Vanill.
gtt V Aether acetic.

Diese Vorschriften sind wie die zuerst veröffentlichten von E. Dieterich[1]) ebenfalls bemängelt worden und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen: 1. ist das Manganglucosat in Folge der verschiedenen Eigenschaften des im Handel befindlichen Stärkezuckers ein ungleichmässiges und unzuverlässiges Präparat, für welches die neue Vorschrift noch ausserdem zu wenig Alkali angiebt; 2. liefern die Vorschriften zu den Peptonaten nicht diese, sondern Saccharate mit freiem Pepton. Auch hier ist für die Anwendung eines 25 %igen Eisenpeptonates zu wenig Lauge vorgesehen.

Dem gegenüber suchte die technische Commission des Vereins der Apotheker Berlins[2]) die Zweckmässigkeit der von ihr veröffentlichten Vorschriften darzuthun. Die im Vordergrunde der Meinungsverschiedenheit stehende Frage ist die: „Ist Eisenpeptonat als solches in einer zuckerhaltigen alkalischen Flüssigkeit löslich, oder bildet sich beim Zusammenkommen dieser drei Stoffe Eisensaccharat und freies Pepton?"

Die *quantitative Trennung und Bestimmung des Eisens und Mangans in dem Ferro-Manganum saccharatum und peptonatum und in dem Liquor Ferro-Mangani saccharati und peptonati* führt E. Dieterich[3]) in der Weise aus, dass bei dem Saccharat 2 g, dem Peptonat 1 g und bei den beiden Liquores der Rückstand von 20 g auf einer gewöhnlichen Spiritusflamme in einer Platinschale zunächst verascht wird. Darauf wird der Rückstand in möglichst wenig conc. Salzsäure gelöst, die Lösung auf etwa 100 cc verdünnt, einige Minuten mit etwas Salpetersäure gekocht, um etwa reducirtes Eisen wieder zu oxydiren, annähernd mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann mit essigsaurem Natron übersättigt. Die Lösung wird so lange (etwa 15 Minuten) gekocht, bis sich das Eisen vollständig abgeschieden hat. Nachdem das Eisen abfiltrirt ist, wird es nochmals in Salzsäure gelöst und wieder gefällt, wie oben angegeben worden ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen.

$$\underset{160}{Fe_2O_3} : \underset{112}{2Fe} = \text{gefundene Menge } Fe_2O_3 : x$$

Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 100 cc eingedampft, der heissen Flüssigkeit so viel Bromwasser hinzugesetzt, dass sie stark danach riecht und die Mischung so lange gekocht, bis sich alles Brom wieder verflüchtigt hat. Nachdem das gebildete Per-

1) Pharm. Ztg. 1893, 451 u. 489. 2) Apoth. Ztg. 1893, 370.
3) Helfenb. Annal. 1892.

manganat durch einige Tropfen Alkohol reducirt worden ist, wird der Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Der Rückstand besteht aus Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4)

$$Mn_3O_4 : 3Mn = \text{gefundene Menge } Mn_3O_4 : x$$
$$229 \quad 165$$

Das Keysser'sche Präparat enthielt 0,578 % Fe und Spuren Mn (!), das Gude'sche 0,685 % Fe und 0,0447 % Mn (!). Beide Präparate sollen annähernd 0,6 % Fe und 0,1 % Mn enthalten. Im Jahre 1890 wurde in dem zuerst genannten Präparate 0,26 % Fe und 0,0072 % Mn und in dem anderen 0,42 % Fe und 0,036 % Mn gefunden.

Olea.

Leberthran mit Saccharin. Einer Anregung von Eisenschütz folgend, hat Mittelbach[1]) dem Leberthran zur Verbesserung des Geschmacks in Essigäther gelöstes Saccharin (in neuerer Zeit liefern die Fabrikanten ein Saccharin, welches vollständig in Essigäther löslich ist) zugefügt und dadurch ein Präparat erhalten, das von den Kindern sehr gern genommen wird. Die Zusammensetzung ist folgende: Olei Jecoris Aselli 100,0, Saccharini 0,4, Aetheris acet. 2,0. Als weitere Zusätze können entweder zwei Tropfen Pfefferminzöl oder ein Tropfen Zimtöl gegeben werden.

Myrrholin und Myrrhencrême (s. auch Jahresber. 1892, 629). Das Myrrholin wird vom Patentinhaber nur in Gelatinekapseln abgegeben; B. S.[2]) sagt daher ganz richtig, dass es durchaus nicht angenehm sei, eine Anzahl harter Gelatinekapseln aufschneiden und entleeren zu müssen, wenn der Arzt das Präparat in anderer Dosirung und mit anderen Zusätzen verordnet, als der Patentinhaber in den Handel zu bringen beliebt. B. S. giebt deshalb gleichzeitig eine Vorschrift zur Herstellung eines dem Myrrholin völlig gleichen Präparates, welches er „Oleum myrrhatum" nennt. Da eine Verwendung von Alkohol bei Herstellung des Oleum myrrhatum ausgeschlossen wird, glaubt B. S. einer Patentverletzung aus dem Wege zu gehen. Zur Herstellung von Oleum myrrhatum (Myrrholin) werden 100 g grob gepulverte Myrrhe durch mehrtägiges Maceriren in 150 g Aceton gelöst. Ferner werden 100 g Ricinusöl in einer Schale im Dampfapparat erwärmt und die filtrirte Myrrhenharzlösung in kleinen Mengen nach und nach hinzugefügt und dabei umgerührt. Sobald der Acetongeruch verschwunden ist, wird im Dampftrichter filtrirt. (Beim Verdampfen des Acetons muss man Vorsicht gebrauchen, da dessen Dämpfe leicht entzündlich sind!) Zur Herstellung von Myrrhencrême giebt B. S. folgende Vorschrift: Man bereitet mit Hülfe von 150 g Aceton in obiger Weise eine Lösung von 100 g Myrrhe in 200 g Ricinusöl ohne diese zu filtriren, mischt

---

1) Wien. klin. Rundschau; durch Pharm. Centralh. 1893, 116. 2) Pharm. Ztg. 1893, 605.

250 g Olivenöl, 60 g Cacaoöl und 40 g gelbes Wachs, die vorher zusammengeschmolzen waren, hinzu und filtrirt im Dampftrichter. Das Filtriren der Präparate ist nöthig, weil das Aceton gerade wie auch der Alkohol aus der Myrrhe kleine Mengen gummiartiger Stoffe auflöst, die sich theils bei der Lösung in Ricinusöl, theils beim Zusammenbringen mit dem Salbengemisch ausscheiden und welche die geschmolzene Masse trübe erscheinen lassen.

Zinköl. Unter diesem Namen hat Lassar eine weiche, weisse Paste angegeben, welche aus einer Mischung von Zinkoxyd und Olivenöl besteht, die sich durch grösseren oder geringeren Gehalt an Zinkoxyd dicker oder flüssiger machen lässt. R. Drews [1]) verwendet für das Zinköl, das sich bei verschiedenen Hautaffectionen, namentlich Ekzem, sehr wirksam erweist, folgende Vorschrift: Zinci oxydati 30,0, Olei Olivarum 50,0, M. f. pasta mollis. Die so erhaltene weiche Paste lässt sich sehr gut mit einem Tuschpinsel auftragen, nachdem man die ekzematösen Stellen mit Bleiwasser von den Secreten gereinigt und etwaige Krusten ebenfalls damit aufgeweicht und abgelöst hat. Je nach dem Körpertheil, an dem das Zinköl zur Verwendung kommt, bedient man sich der Watte, der Mullbinden oder der Wachsleinwand zur Bedeckung.

Pilulae.

Zum *Ueberzuckern von Pillen* giebt C. Fanël [2]) folgendes auch im Kleinen verwendbare Verfahren an: Man feuchtet die gut getrockneten Pillen mit einer Mischung von Glycerin 1 : 2 absol. Alkohol an und rollt sie dann in einer Pulvermischung aus 4 Zucker, 2 Tragant und 1 Stärkemehl. Man siebt den Ueberschuss ab, feuchtet die Pillen neuerdings, jedoch stärker an, und verfährt nochmals wie angegeben. Zum Glaciren der Pillen feuchtet man sie mit einem Gemisch aus Glycerin 1:2 Aether (vor dem Gebrauch umzuschütteln) an und rollt sie dann in einem Gemisch von Talk und präcip. Kreide zu gleichen Theilen. Man kann den Talk, um farbige Pillen zu erhalten, event. mit beliebigem Farbstoff versetzen. Statt der Zuckermischung kann man bei stark riechenden Pillen (Kreosot-, Ichthyol- und Creolinpillen) 2 entöltes Cacaopulver, 2 Zucker und 1 Tragant verwenden und sie dann mit einer dünnen Schicht Cacaofett überziehen. — Nach Vomacka [3]) gelingt das Glaciren der Pillen am schönsten in der Weise, dass man sie in einem Schächtelchen mit zerkleinertem Wallrat mengt und hierauf rasch über einem offenen Feuer schüttelt. Der Wallrat schmilzt hierbei und legt sich an den Pillen in einer dünnen, stark glänzenden Schicht an.

Mit der von Fanël mitgetheilten Vorschrift zum *Candiren der Pillen* hat R. Klisch [4]) befriedigende Resultate nicht erzielt. Um

1) Deutsche Med.-Ztg.; durch Pharm. Centralh. 1893, 141. 2) Pharm. Weekbl. 1892, No. 37. 3) Prag. Pharm. Rundsch. 1893. 4) Pharm. Ztg. 1893, 135.

die Pillen zu candiren, befeuchte man sie mit Sirup. simpl. (Mucilago, wie vielfach angegeben, ist dazu gar nicht geeignet), indem man sie in einer flachen-Schale in dem Sirup mit einem Löffel herumrührt. Hierauf bringe man sie in eine runde Blechbüchse, deren Boden mit einem Gemisch aus 80 Th. Amylum, 20 Th. Gummi arabicum und 20 Th. Zuckerpulver reichlich bedeckt ist, und schüttele sie in der Büchse einige Minuten lang. Das überschüssige Pulver siebe man ab und lasse die Pillen trocknen. Alsdann wiederhole man diese Operation noch 2 bis 3 Mal. Statt der obigen Pulvermischung kann man auch Weizenmehl, dem man 20 % Zuckerpulver zugesetzt hat, zum Candiren verwenden; nur das letzte Mal überziehe man die Pillen stets, um sie weiss zu erhalten, mit der Mischung aus Amylum, der man nach Belieben Vanillin zufügen kann. Je nach der Grösse der Blechbüchse können 50 bis 200 Pillen auf einmal in Arbeit genommen werden.

Salolüberzug für Dünndarmpillen. Die schon im Jahresber. 1892, 631 erwähnte Herstellungsweise von Dünndarmpillen vermittelst Salol wurde in jüngster Zeit von Dr. med. G. Oeder[1]) zum Gegenstand von Versuchen gemacht.

Bei Versuchen, welche E. Dieterich[2]) anstellte, zeigte sich, dass von 14 nach der von Oeder angegebenen Methode mittels Salol überzogenen Pillen bei Maceration mit ganz schwach angesäuertem Wasser bei 36° C. drei schon nach Verlauf von 10 Minuten starke Einwirkung zeigten, nach Verlauf einer Stunde aber sämmtliche Pillen mehr oder weniger starke Risse aufwiesen. Dass daher, wie Oeder angiebt, der Sololüberzug ein sicheres impermeables Transportmittel für Medicamente durch den Magen sei, sei mindestens zu bezweifeln, denn es sei kaum anzunehmen, dass der Salolüberzug der Einwirkung des in Bewegung befindlichen Speisebreies von Körpertemperatur erfolgreicher widerstehe, als 36° warmem, ganz schwach angesäuertem Wasser. Danach würde das Ueberziehen von Pillen mit Salol ziemlich zwecklos sein.

Indifferente Pillenmasse. P. Carles[3]) empfiehlt als Masse für „Permanganat"-Pillen ein Gemisch aus Kaolin 2 Th., entwässertem Natriumsulfat 1 Th., Wasser 1 Th. Die Masse bleibt 6 bis 10 Minuten plastisch, um nach 1/4 Stunde ganz hart zu sein. Wegen ihrer Indifferenz ist diese Pillenmasse für alle zersetzlichen Metallverbindungen (Silbernitrat, Goldchlorid, Quecksilberjodid, Kaliumpermanganat etc.) geeignet.

Nach den Beschlüssen der ständigen Commission[4]) zur Bearbeitung des Arzneibuches soll aus dem Artikel Pilulae im Absatz 1 das Wort „Kreosot" gestrichen und in Pilulae aloeticae ferrat. statt „entwässertes" (Ferrosulfat) „getrocknetes" gesetzt werden.

Auf eine von der Belgischen pharmaceutischen Gesellschaft

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 527. 2) Pharm. Centralh. 1893, 719.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, No. 10. 4) Apoth. Ztg. 1893, 619.

gestellte Preisfrage sind nachstehende Vorschriften für *Jodkaliumpillen* eingegangen: 1. 5 Th. Kalium jodatum werden auf das Feinste zerrieben, 1 Th. Amylum pulveratum damit gemischt und mit genügend Sirupus simplex eine weiche Pillenmasse angestossen. Die Masse muss gut durchgeknetet werden, da sie sonst nicht genügend plastisch ist. Die Pillen werden in Amylum gerollt. (M. van Gool.) — 2. 3 Th. Kalium jodatum werden auf das Feinste zerrieben, mit 1 Th. Oleum Cacao (neutrale) innig verrieben und mit genügend Vaselin zur Pillenmasse angestossen. Beim Ausrollen der Pillen wird Talkpulver verwendet und Gummifinger angezogen, damit jede Berührung der Pillen mit den Fingern vermieden wird. Die fertigen Pillen werden in etwas Wasser abgewaschen, um das in den äussersten Schichten der Pillen befindliche Kaliumjodid zu entfernen. Die mittelst Filtrirpapier abgetrockneten Pillen dürfen nun nicht mehr mit den Fingern berührt werden. Diese Pillen sind nach M. Vincart an feuchter Luft unveränderlich und können selbst unter Wasser aufbewahrt werden. Der Verfasser schreibt vor, neutrales und von jeder Feuchtigkeit freies Vaselin zu verwenden; diesen Anforderungen dürfte dasselbe wohl für gewöhnlich entsprechen. — 3. Das von Dryon angegebene Verfahren ist das folgende: Man löse 5 Th. Kaliumjodid in 4 Th. Wasser, setze 2 Th. Gummipulver hinzu und dann so viel Argilla, als nöthig ist, um eine weiche Pillenmasse zu erhalten, die sofort zu Pillen ausgerollt werden muss, wobei man Argilla zum Bestreuen verwendet. — 4. Nach dem Verfahren von M. Fayn werden 2 Th. Kaliumjodid auf das Feinste zerrieben, mit 1,5 Th. gepulverter Medicinalseife, 1 Th. Cacaobutter und genügend Vaselin zur Pillenmasse angestossen; die Pillen werden in Talkpulver gerollt. [1])

Um eine *quantitative Bestimmung des Kreosots in Kreosotpräparaten, wie Pillen, Kapseln etc.* zu ermöglichen, benutzte A. Schlicht [2]) die Eigenschaft des Kreosots, sich durch Aether aus wässeriger Flüssigkeit ausschütteln zu lassen und den Unterschied im specifischen Gewicht von Aether und Kreosot. In einer Flasche von ca. 300 cc Inhalt übergoss Verfasser eine gewogene Menge von Kreosot mit 100 cc destillirtem Wasser von 17,5° und brachte hierzu 100 cc mit Wasser gesättigten Aether von derselben Temperatur, schloss die Flasche mit einem Gummistöpsel und durchschüttelte mehrmals kräftig den Inhalt derselben. Es theilte sich die Flüssigkeit in ganz kurzer Zeit in zwei vollkommen klare Schichten, deren obere von dem das Kreosot enthaltenden Aether gebildet wird. Verfasser bestimmte in einer Reihe von Versuchen das specifische Gewicht dieses kreosothaltigen Aethers bei genau 17,5° und fand, dass das specifische Gewicht der ätherischen Kreosotlösung in genauem Verhältniss zu der angewendeten Kreosotmenge zunahm, und zwar für 1 g des zu den Versuchen

1) Journ. de pharm. d'Anvers 1893, 12. 2) Pharm. Ztg. 1893, 63.

benutzten Kreosots um 0,00477. Diese Methode der Kreosotbestimmung beruht also auf denselben Grundlagen, wie das Soxhlet'sche Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch. Es sind alle Vorsichtsmaassregeln, die bei diesem Verfahren nöthig sind, auch hier anzuwenden: Es muss immer mit denselben Flüssigkeitsmengen und bei derselben Temperatur gearbeitet werden, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen. Bei den vom Verfasser gewählten Mengen von Aether und Wasser zeigt eine Differenz von 0,0001 im spec. Gew. 0,02097 g Kreosot an. Die relative Genauigkeit des Verfahrens hängt von der Menge des zur Bestimmung benutzten Kreosots ab. Während die Differenz von 0,0001 im specifischen Gewicht des Aethers bei Verwendung von 1 g Kreosot erst 2,097 % der Gesammtmenge anzeigt, bedeutet dieselbe Differenz bei 5 g Kreosot 0,42 % und bei 10 g Kreosot 0,21 % der Kreosotmenge. Die Genauigkeit der Bestimmung nimmt zu, wenn eine kleinere Aethermenge zum Ausschütteln des Kreosots genommen werden kann. Verfasser hat mit einem Kreosot vom spec. Gew. 1,077 gearbeitet. Durch weitere Versuche will Verfasser feststellen, ob die Methode im Allgemeinen für Kreosot zu verwenden ist, welches den Anforderungen der Pharm. Germ. III. entspricht. Nach Erledigung dieser Versuche hat Verfasser, um Kreosot aus fertigen Arzneimitteln zwecks seiner Bestimmung abzuscheiden, Versuche in Angriff genommen, welche darthun sollen, ob sich ein gleiches Verhalten, wie das des Phenols, mit Alkalien Verbindungen einzugehen, aus denen es bereits durch Kohlensäure wieder frei zu machen ist, hierzu verwenden lässt. Verfasser hat hierbei eine Gesammtverseifung ins Auge gefasst und will das Kreosot, bez. seine Phenole, also wohl in erster Linie das Guajacol, durch Kohlensäure abscheiden und so von den Fettsäuren trennen. Zunächst konnte Verfasser Folgendes feststellen: Wird eine Lösung von Kreosot in Alkali durch eine genügende Menge Natriumbicarbonat zersetzt, auf 100 cc aufgefüllt und mit 100 cc wasserhaltigem Aether ausgeschüttelt, so liessen sich durch Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aethers 93,4—93,9 % des angewendeten Kreosots wieder auffinden.

Nach C. Monheim[1]) kann die Schlicht'sche Methode nur dann verlässliche Resultate liefern, wenn man das specifische Gewicht der verwendeten Kreosotmarke, das zwischen 1,040 und 1,090 schwanken kann, kennt — und das erscheint ganz unmöglich. Aber die Flüchtigkeit des Aethers bedingt weiterhin bei der Bestimmung des specifischen Gewichts, die nur durch Piknometer geschehen kann, sehr leicht eine Fehlerquelle und erfordert ein sehr minutiöses Arbeiten, da zur Beurtheilung des Gehaltes an Kreosot der Unterschied von 0,0001 in Frage kommt. Monheim verfährt daher in der Weise, dass er z. B. 100 Kreosotpillen, deren Reaction eine alkalische ist, deren Kreosot sich also bereits im verseiften Zustande befindet, im Mörser mit etwa 20 g Wasser

1) Bericht d. pharm. Ges. 1893, 99.

zerreibt, sodann in einen Cylinder bringt und mit Wasser nachspült, so dass 200 g von letzterem angewendet werden. Hierauf werden 40 g Natriumbicarbonat hinzugefügt und, nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, was nach ca. 6 Stunden der Fall ist, mit wassergesättigtem Aether ausgeschüttelt, so lange letzterer noch Kreosot aufnimmt. Der Aether wird abgehoben, die letzten Ausschüttelungen mittels eines Scheidetrichters getrennt und die vereinigten ätherischen Lösungen vorsichtig verdampft. Der Verdampfungsrückstand wird in 100 g Aether gelöst, in die vorher gewogenen und getrockneten Wägegläser filtrirt und das Filtrat mit Aether nachgewaschen. Der Aether wird abermals verdunstet und der Rückstand während 24 Stunden bei 50° getrocknet, über Chlorcalcium erkalten gelassen und gewogen. Wie Controlversuche zeigten, erhält man, wenn man 10 % der erhaltenen Kreosotmenge hinzurechnet, gut stimmende Resultate. Die vorstehende Methode verlangt verhältnissmässig viel Material an Pillen sowohl wie an Aether und dürfte sich, da sie ausserdem langwierig ist, in dem pharmaceutischen Laboratorium wohl kaum sobald einbürgern.

A. Schlicht[1]) sowohl wie Homeyer [1]) unterziehen die von Monheim angegebene Methode einer sehr abfälligen Kritik und machen auf die ihr anhaftenden Fehlerquellen aufmerksam, welche theils durch die grossen Wasser- und Aethermengen, theils durch die grosse Flüchtigkeit des Kreosots bedingt sind; auch ist das vorgeschlagene Verfahren äusserst unhandlich und als analytische Methode unbrauchbar. Eine weitere nicht unerhebliche Fehlerquelle ist darin begründet, dass Guajacol — eines der Bestandtheile des Kreosots — sich aus Wasser nur sehr schwer vollständig mit Aether ausschütteln lässt.

Homeyer [2]) machte des Weiteren folgende Angaben über die *quantitative Bestimmung des Kreosot in Kreosotpillen.* Die Feststellung des Kreosotgehaltes gestaltet sich alsdann immer sehr einfach, wenn in den Pillen kein Wachs oder sonstige in Aether ganz oder zum Theil lösliche Körper vorhanden sind, wie dies bei den meisten Handelsmarken der Fall und auch wünschenswerth ist. Man stellt zunächst das Gewicht von 100 Pillen fest, pulverisirt eine angemessene Menge in einem eisernen Mörser und wiegt soviel genau ab, wie das Gewicht von 100 Pillen beträgt. Dieses Pillenpulver übergiesst man in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit Aether und fügt noch 3—4 g gepulverte reine Oxalsäure hinzu. Die Oxalsäure löst sich in dem Aether theilweise auf und die entstandene ätherische Oxalsäurelösung wirkt auf die in Pillen meist vorhandene Kreosotalkali- oder Magnesiaverbindung ein resp. zerlegt dieselbe. Das Kreosot geht alsdann in die ätherische Lösung über, welche nach einiger Zeit von dem Rückstand abfiltrirt wird. Letzterer wird noch mit etwas Aether ausgewaschen und das er-

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 330 u. 376. 2) Apoth. Ztg. 1893, 376.

haltene Filtrat mit reinem Natriumbicarbonat geschüttelt. Unter Kohlensäureentwickelung wird die in dem Aether noch gelöste Oxalsäure in in Aether unlösliches oxalsaures Natron übergeführt und der Aether enthält nur noch das in den Pillen vorhanden gewesene Kreosot. Man muss nun von Neuem den Niederschlag resp. das überschüssige Natriumbicarbonat durch Filtration entfernen, den Filtrationsrückstand mit reinem Aether auswaschen und die ätherische Kreosotlösung der Destillation unterwerfen. Verfasser führte diese Operation in einem besonderen, mit einem gewöhnlichen Liebig'schen Kühler verbundenen Apparat aus. Die Destillation muss vorsichtig geleitet werden und hat man dafür zu sorgen, dass die Temperatur der abdestillirenden ätherischen Kreosotlösung den Siedepunct des Aethers nicht wesentlich übersteigt und führt man das Erwärmen am besten mittels eines auf dieser Temperatur gehaltenen Wasserbades aus. Sobald nun der Aether soweit abdestillirt ist, dass die erwartete Menge Kreosot nur noch mit circa der doppelten Menge Aether verdünnt ist, lässt man den Apparat erkalten, nimmt ihn auseinander und bringt das Kölbchen in einen Exsiccator mit Schwefelsäure. Binnen zweimal 24 Stunden ist der noch vorhandene Aether vollständig verdunstet und die Abnahme des Kreosotgewichtes erfolgt nur noch in Milligrammgrenzen. Ein constantes Gewicht zwischen den einzelnen Wägungen hat Verf. auch bei diesem vorsichtigen Trocknen nicht erreichen können, da Kreosot schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Homeyer führte in dieser Weise eine grosse Anzahl von Versuchen aus und fand, dass von dem angewendeten Kreosot (bei selbstangefertigten Pillen) regelmässig 95 bis 97 % wieder erhalten wurden. 3—5 % des Kreosots gehen eben beim Trocknen derselben verloren, theils ist das meiste Kreosot des Handels etwas wasserhaltig. Die Reinheit des Kreosots muss man durch das spec. Gew. mittels eines kleinen Piknometers controliren. Sind in den Pillen Wachs oder derartige in Aether ganz oder theilweise lösliche Körper enthalten, so findet sich dasselbe natürlich beim Kreosot und ist hier leicht an der äusseren Beschaffenheit des Rückstandes zu erkennen. Es bleibt in diesem Falle nichts weiter übrig, als den Kreosot-Wachs-Rückstand mit wenig (ca 30 cc) Wasser zu übergiessen, etwas Natronlauge hinzuzufügen und zu filtriren. Das Wachs bleibt dann auf dem Filter zurück, während das Kreosot sich als Kreosotnatriumverbindung im Filtrat befindet. Letzteres muss alsdann mit Salzsäure angesäuert und von Neuem mit Aether ausgeschüttelt und wie vorhin ausgeführt, weiter behandelt werden.

Zur *Darstellung möglichst kleiner Kreosotpillen* empfiehlt C. Fanël[1]) die Jeroniti'sche Pillenmasse, bestehend aus 11 Th. Gelatine, 5 Th. Zucker und 24 Th. Wasser, von welcher 1 Th. erwärmt 2 Th. Kreosot emulsionsartig bindet und mit Süssholzwurzelpulver eine gute Masse giebt. Dieses Verfahren kommt

1) Pharm. Weekblad 1893, No. 37.

übrigens dem Kirchmann'schen Patent für die Herstellung von formbaren Kreosotemulsionen sehr nahe.

Nach R. Klisch [1]) ist diese Methode der Anfertigung der Kreosotpillen sehr zu empfehlen.

Violé [2]) empfiehlt die *Knochenkohle als Excipiens für Kreosotpillen,* da 2,6 g derselben mit 1,0 g Kreosot ein fast trockenes Pulver geben, das sich dann bequem mit 0,02 bis 0,025 Terpenthin etc. zu einer guten Pillenmasse verarbeiten lässt. Auch für Crotonöl, Terpenthinöl und ähnliche Substanzen soll Knochenkohle zur Bereitung von Pillenmassen sehr geeignet sein.

Gendre [3]) empfiehlt, um Kreosot den Pillenmassen leicht zu incorporiren, ein vorheriges Lösen von der Hälfte seines Gewichts, in dem in der That in diesen Fällen als indifferent anzusehenden, venezianischen Terpenthin. Derselbe Weg ist auch beim Verwenden von Guajacol und Eucalyptol zu empfehlen.

Kreosotpillen mit hohem Kreosotgehalt lassen sich nach Lambo [4]) leicht herstellen, wenn man einen Theil Kreosot mit ca. 2 Theilen Gummiarabicumpulver gut mischt, bis alles Kreosot absorbirt ist, und sodann mit einigen Tropfen Glycerin zur Pillenmasse anstösst.

Zur *Herstellung von Kreosotpillen* giebt C. Valuzac [5]) folgende Vorschrift: Das verordnete Kreosot wird mit der doppelten Gewichtsmenge Süssholzpulver gut verrieben, darauf tropfenweise so viel Glycerin hinzugesetzt, als zur richtigen Consistenz nöthig ist. Man erhält eine plastische Masse, in welcher das Kreosot gut gebunden und fein vertheilt ist.

Zur *Herstellung von Kreosotpillen* empfiehlt Kollo [6]) auf 1 g Kreosot 2 Tropfen Wasser zuzusetzen und im Mörser zu verreiben; falls andere Stoffe gleichzeitig verordnet sind, werden diese zuerst mit dem Wasser verrieben und dann erst das Kreosot zugefügt. Hierauf wird Succus Liquiritiae subt. pulv. hinzugefügt, bis die Masse durch inniges Verreiben die Consistenz eines weichen Extractes erlangt hat. Falls Chinin mit verordnet ist, wird dieses jetzt zugefügt; dann wird mit einer genügenden Menge Radix Liquiritiae pulv. angestossen. Für Pillen mit Terpinol, Guajacol, Eucalyptol werden diese Stoffe mit gleich viel Sirupus simplex verrieben, ein wenig Gummi arabicum subt. pulv. und so viel Succus Liquiritiae subt. pulv. zugegeben, bis, wie bei den Kreosotpillen, Extractconsistenz erreicht ist. Zuletzt werden die etwa noch verordneten anderen Stoffe zugefügt und mit etwas Magnesium carbonicum und Radix Liquiritiae pulv. zur Masse angestossen. Die Pillenmasse wiegt das 3- bis 4fache des in Arbeit genommenen Kreosots u. s. w.

Zur *Bereitung von Kreosotpillen* mischt man das Kreosot

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 135. 2) Pharm. Post 1893, 359. 3) Durch Apoth. Ztg. 1893, 423. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1892, T. 26, 357. 5) Pharm. Post; durch Pharm. Centralh. 1893, 467. 6) Pharm. Post 1893, 427.

mit verdünntem Succ. liq. (1 Th. Succus, 2 Th. Wasser) und setzt dann Pulv. rad. liquir. 95 hinzu. Auf solche Weise kann man grössere Mengen Kreosot in Pillen verarbeiten, ohne dass es sich beim Ausrollen herausdrückt.[1])

Schmidt-Beerfelden[2]) hält es entgegen vielfachen anderen Behauptungen sehr wohl möglich, *Kreosotpillen* mit 0,1—0,15 g Kreosot herzustellen, ohne dass die Pillen allzugross werden. Solche selbstverfertigte Pillen wiegen 0,4 bezw. 0,6 g, und unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass sich dieselben immer noch besser oder doch nicht weniger gut schlucken lassen, als die Kapseln. Verfasser theilt folgende brauchbare Vorschrift zur Bereitung von Kreosotpillen mit: Kreosoti 10,0, Glycerini 2,0, Succ. Liquir. pulv. 10,0, Rad. Liquir. pulv. 17,0, ut. f. pil. Nr. 100 zu je 0,1 Kreosot. Consperge rhiz. Irid. pulv., pulv. Cinnamomi seu pulv. Coffeae tostae. D. ad vitrum. Ein stärkerer Kreosotgehalt bedingt genau das entsprechende Plus der übrigen Zusätze.

Die ständige Commission zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches[3]) empfiehlt die Aufnahme des Artikels „Pilulae Kreosoti" in folgender Fassung:

Pilulae Kreosoti.
Kreosotpillen.

Zehn Theile Kreosot 10
und
Neunzehn Theile feingepulvertes Süssholz 19
werden gut mit einander verrieben und dann mit
Einem Theile Glycerin 1
zu einer Pillenmasse verarbeitet,
woraus 0,15 g schwere Pillen geformt werden, welche mit Zimt zu bestreuen sind.
Jede Pille enthält 0,05 g Kreosot.

E. Dieterich[4]) empfiehlt folgende Vorschrift zur *Darstellung der Kreosotpillen:* Man verreibt 1 g gebrannte Magnesia und 2 g Glycerin mit einander, setzt nach und nach 10 g Kreosot und sodann der Reihe nach 5 g gebrannte Magnesia, 5 g fein gepulverten Süssholzsaft und q. s. (16—18 g) fein gepulvertes Süssholz hinzu, stösst zur Masse und formt aus derselben 100 Pillen. Man bestreut diese mit fein gepulvertem, geröstetem Kaffee oder mit einer Mischung von diesem und fein gepulvertem Zimt. Auf diese Weise erhält man Pillen, welche durch Druck Kreosot nicht ausscheiden und, wie vergleichende Versuche darthaten, in Wasser unter Weichwerden zerfallen. — Pilulae Picis werden in gleicher Weise bereitet.

Pillen aus Pix liquida. Nach einer Mittheilung Iwanoff's soll sich Bolus alba vortrefflich eignen, um Pix liquida zu Pillen zu verarbeiten. 8,0—10,0 g Pix liquida sollen sich auf diese Weise sehr gut zu 60 Pillen verarbeiten lassen.[5])

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 488. 2) ebenda, 83. 3) ebenda, 617.
4) Pharm. Centralh. 1893, 634. 5) Durch Pharm. Ztg. 1893, 363.

M. Gonnermann[1]) stellt seit einer Reihe von Jahren die *Blaud'sche Pillenmasse* sowie die *Massa pilul. Valetti* pulverförmig her und veröffentlicht zu letzterer folgende Vorschrift: Das frisch erhaltene Ferrocarbonat wird nach dem völligen Auswaschen und Auspressen mit 10 Th. Sacchar. Lactis und 5 Th. Pulv. rad. Liquirit. innigst gemischt und schnell im Dampfbade zur Trockne eingedampft. Das zerriebene feine Pulver wird mit Pulv. rad. Liquirit. bis zu 40 Th. Gesammtgewicht vermischt; es enthält dann 25 % Eisen und zur Bereitung von Pilul. Ferri carbon. sind für je 10 Pillen 1 g des gelben Pulvers zu nehmen und das Fehlende lege artis zu ergänzen. — Auf ähnliche Weise wird die Mischung für Blaud'sche Pillen hergestellt unter Benutzung von Ferr. sulfur. siccum und etwas Tragacant. pulv.

Sales.

Ein sonderbares Conglomerat von Fehlerhaftigkeit ist der Name Sal Carolinum factitium; Sal ist im klassischen Latein fast immer masculinum, im Plural ist es dies stets, so dass das Wort salia, wie es z. B. in der bekannten Bundesrathsverordnung über Abgabe der Arzneimittel im Handverkauf vorkommt, einfach falsch ist. Das Wort factitium ist ein Kunstproduct, das im klassischen Latein nie vorkommt und ausserdem sehr bequem durch das klassische Wort artificialis ersetzt werden kann. Carolinus ist ein völlig unklassisch und unrichtig gebildetes Wort, das Carolinensis heissen muss. Will man also diesen Namen von Fehlern befreien, so muss er nach J. Kn. [2]) *Sal Carolinensis artificialis* heissen.

Sapones.

Calomelseife. Watraszewski[3]) empfiehlt die Anwendung von Calomelseife zur Perkutanbehandlung von Syphilis. Calomelseife wird hergestellt durch Verreiben von Calomel mit reiner Olivenölseife im Verhältniss 1 : 2 oder 1 : 3. Dieselbe bildet dementsprechend eine weisse Masse von leicht grauem Anfluge. Zum einmaligen Gebrauche werden 2 g der Seife auf die zuvor abgewaschene Körpergegend gebracht und mit der flachen Hand unter zeitweiligem Befeuchten derselben innerhalb 10 bis 15 Minuten völlig in die Haut eingerieben. Als Vortheile der Calomelseife gegenüber der grauen Seife werden folgende gerühmt: Das Verreiben derselben soll weniger Zeit und Mühe in Anspruch nehmen; sie beschmutzt weder Haut noch Wäsche und gestattet, die Kur geheim und reinlich durchzuführen; endlich soll die Calomelseife keine Reizung der Haut erzeugen, während ihr therapeutischer Effect derselbe ist wie derjenige der grauen Salbe.

Thiosapolpräparate sind Seifen, welche Schwefel chemisch gebunden enthalten. Zu ihrer Darstellung werden nach Pharm. Ztg.

1) Pharm. Ztg. 1893, 276. 2) ebenda, 662. 3) Allg. med. Centr.-Ztg. 1893, No. 29.

(1893, 663) Fett, Oel, Fettsäuren oder Harzsäuren mit Schwefel so lange auf 120 bis 160° erhitzt, bis derselbe völlig gelöst ist und sich beim Erkalten einer Probe nicht mehr ausscheidet, die so entstehenden Thiofette oder Thiosäuren unter Zugabe ungeschwefelter Fette, Fettsäuren oder Harzsäuren bei Vermeidung höherer Temperatur durch Basen verseift. Zur Herstellung von Thiosapolcocosseife mit etwa 5 % Schwefel wird 1 kg Leinöl mit 166 g Schwefel erhitzt, 1 kg des so entstandenen Thioleinöles mit 1 kg Cocosöl zusammengeschmolzen, zu der auf etwa 25° abgekühlten Masse 1 kg Natronlauge von 35 % Gehalt hinzugerührt und die Masse bis zur vollständigen Verseifung stehen gelassen. Zur Gewinnung von Thiosapolnatrium mit 10 % Schwefel erhitzt man 1 kg Oelsäure mit 120 g Schwefel; die erhaltene Thioölsäure wird entweder mit 600 g Natronlauge von 25 % Gehalt unter Kühlung innig verrührt und später die teigige Masse durch Abpressen von der Lauge befreit oder die Thioölsäure wird in 2 kg Spiritus von 90° gelöst, durch Zugabe von 430 g Natronlauge von 35 % verseift und das Filtrat auf dem Wasserbade bei 50° zur Trockne gebracht. Die Thiosapolpräparate, welche der Firma J. D. Riedel [1]) in Berlin patentirt sind (D. R.-P. 71190), sollen als Toiletteseifen, sowie als kosmetische und dermatologische Präparate Verwendung finden.

Sirupi.

In der Commission des Deutschen Apothekervereins [2]) zur Bearbeitung des Arzneibuches ist der Vorschlag gemacht worden, dem Artikel „*Sirupi*" folgenden Zusatz zu geben: „Die aus vegetabilischen Substanzen hergestellten Sirupe werden noch kochend heiss in trockene, erwärmte kleine Fläschchen eingefüllt, welche, mit Kork und Paraffin verschlossen, bei der Temperatur des Aufbewahrungsraumes 24 Stunden stehen gelassen, dann kräftig umgeschüttelt, verwahrt werden."

Wie weit die *Inversion des Rohrzuckers in sauren Fruchtsäften* geht, lässt sich aus einer Mittheilung ersehen, nach welcher ein nach der Belgischen Pharmakopöe mit Rohrzucker bereiteter Sirupus Acidi citrici, nachdem derselbe ein Jahr lang aufbewahrt war, 64 % Glykose enthielt, so dass also nahezu sämmtlicher Rohrzucker während dieser Zeit invertirt worden war. [3])

Sirupus Calcii phosphorici. An Stelle des, zu dem in Frankreich beliebten Kalkphosphatsirup, sonst verwendeten zweibasischen Kalkphosphats, welches durch Zusatz von Phosphorsäure, Salzsäure oder Milchsäure in Lösung gebracht wird, empfiehlt P. Carles [4]) dreibasisch phosphorsauren Kalk (in gelatinöser Form) zu verwenden und denselben in dem Sirup zu vertheilen; es ist also der Zusatz von Säure überflüssig. Zur Darstellung giebt

1) Pharm. Ztg. 1893, 663. 2) Apoth. Ztg. 1893, 425. 3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1893, No. 11. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. durch Pharm. Centralh. 1893, 629.

Carles folgende Vorschrift: 115 g Knochenkohle werden mit 150 g Salzsäure und 3 Liter Wasser übergossen, nach einigen Stunden noch so viel Wasser hinzugefügt, dass 10 Liter Flüssigkeit erhalten werden. 100 g davon werden titrirt, um zu erfahren, wie viel Kalilauge zur Fällung des Phosphats nöthig ist. Die nun berechnete Menge Kalilauge wird ebenfalls auf 10 Liter verdünnt, und beide Flüssigkeiten werden zusammengegossen. Der erhaltene Niederschlag wird durch Decantiren bis zu neutraler Reaction ausgewaschen, was wegen der lockeren Beschaffenheit desselben einige Tage dauert, ebenso dauert das Ablaufen der Flüssigkeit lange Zeit. Der auf ein Tuch gebrachte Niederschlag enthält nach 12 Stunden circa 90 % Wasser. Aus 100 Theilen dieses Niederschlages (entsprechend 10 Th. trockenen Phosphats) wird mit 245 Th. Wasser und 655 Th. Zucker ohne Erwärmung ein Sirup hergestellt. Der suspendirte phosphorsaure Kalk setzt sich mit der Zeit etwas ab, kann aber leicht wieder durch geringes Bewegen in vollständige Vertheilung gebracht werden.

Sirupus Ferri jodati. Die Verwendung ultramarinfreien Zuckers verhindert nicht die Rothfärbung des Sirups, die Ursache der letzteren liegt nach C. Lohmann [1]) allein darin, dass die Pharmakopöe zu wenig Wasser anwenden lässt, um das entstehende und entstandene Eisenjodür aufzunehmen resp. in Lösung zu erhalten. Es ist auch ebenso einfach, anstatt fertigen Sirup. simpl. zu verwenden, dessen Wassergehalt hinzuzunehmen und den Zucker in Substanz abzuwägen, mithin nach Pharm. Germ. I zu arbeiten, wodurch ein tadelloser Saft erhalten wird.

Bei der Darstellung des Sirupus Ferri jodati nach der russischen Pharmakopöe, welche Citronensäure dem kochenden Sirup zusetzen lässt, beobachtet man häufig ein vollkommenes Festwerden des Sirups. J. Martenson [2]) erklärt die Erscheinung dahin, dass die Citronensäure im kochenden Sirup eine Inversion des Zuckers in Traubenzucker einleitet, welcher weniger löslich ist als Rohrzucker und sich daher, wenn in grossen Mengen gebildet, ausscheidet. Unter diesen Umständen empfiehlt es sich, wenn ein Zusatz von Citronensäure gemacht wird, letztere dem erkalteten Sirup hinzuzufügen. Uebrigens ist der Zuckergehalt desselben nach der russischen Pharmakopöe ein sehr hoher (65 %). Das Rothwerden des Sirups wird nach Martenson durch den Ultramaringehalt des Zuckers verursacht; es ist daher zweckmässig, Candiszucker zu verwenden. [3])

Bernick [4]) hat seiner Zeit den Sirupus Ferri jodati als ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak empfohlen und angegeben, dass der Gehalt an Ammoniak die Ursache der Färbung des Sirups sei. Durch Zusatz von Citronensäure werde das Ammoniak neutralisirt und der Saft dadurch entfärbt. Setze man

1) Pharm. Ztg. 1893, 258. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 7. 3) Denselben Vorschlag machte schon Sprenger; s. Jahresber. 1892, 642. 4) ebendort 643.

aber keine Säure hinzu, sondern erwärme den Saft, nöthigenfalls vorsichtig bis zum Kochen, so entweiche Ammoniak und der Saft werde auch entfärbt. O. Schobert[1]) hat diese Beobachtung nicht bestätigt gefunden. Gelb- oder braungewordener Jodeisensirup liess sich durch Erwärmen oder gelindes Aufkochen nie wieder farblos machen, veränderte nicht einmal seine Farbe. Vorsichtig mit verdünntem Ammoniak versetzter Sirup färbte sich — je nach der Menge des zugefügten Ammoniaks — grün und blieb klar oder wurde schmutzig blaugrün gefärbt (Eisenoxydulhydrat), welche Färbung bez. Fällung aber keineswegs durch vorsichtiges Erwärmen bis zum Aufkochen noch durch Zusatz von Citronensäure zum Verschwinden zu bringen war. Die von Lohmann (s. oben) angeführte Ursache ist gar nicht stichhaltig, denn Eisenjodür ist sehr leicht löslich in Wasser; der Liquor Ferri jodati des Arzneibuches ist eine 50 %ige Eisenjodürlösung. — Nach Schobert ist die von der Pharmakopöe-Commission des D. Ap.-V. im Archiv der Pharm. 1888, Heft 2 angegebene Methode die einfachste, bequemste und beste. Ein Auskrystallisiren des sich durch Zusatz von Citronensäure bildenden Invertzuckers, wie Martenson angiebt, braucht nicht befürchtet zu werden, weil die Bildung dieses Zuckers nur sehr gering ist.

Carl Stöck[2]) stellt den Sirupus Ferri jodati in der Weise dar, dass 30,0 Jod mit etwa 100,0 destill. Wasser unter allmählichem Zusetzen von 15,0 Eisenpulver in einem Mörser verrieben werden, bis die Umsetzung in Eisenjodür erfolgt ist. Alsdann wird die Lösung in eine Schale filtrirt, welche 450,0 Zucker enthält; das Filter wird mit dem Rest von 265,0 destill. Wasser nachgespült. Hierauf wird der Sirup tüchtig aufgekocht und heiss filtrirt, wobei allerdings nöthig ist, den erkalteten Rest nochmals in derselben Schale zu erhitzen. Das Filter wird mit wenig Wasser nachgespült und auf das vorgeschriebene Gewicht gebracht. In 150 g-Flaschen abgefüllt, hält der Sirup, selbst im Dunkeln, sich Monate lang.

Balhorn[3]) stellt den Sir. Ferr. jod. so dar, dass er in eine tarirte Arzneiflasche die dem zu erhaltenden Präparate entsprechende Menge Zucker (blaufreien Krystallzucker) hineinschüttet. Die concentrirte Eisenjodürlösung wird, nachdem sie etwas verdünnt ist mit Wasser, dem Zucker zufiltrirt, durch Nachwaschen mit Wasser das vorgeschriebene Gesammtgewicht erreicht und durch langsames Erwärmen der Flasche im Wasserbade der Zucker zur Lösung gebracht, der Sirup nach dem Erkalten filtrirt. Ist mehrmonatliche Aufbewahrung nöthig, werden einige Körnchen Acid. citric. zugesetzt.

Zum *Haltbarmachen des Sir. Ferri jodati* empfiehlt C. Levy[4]) einen Zusatz von unterphosphoriger Säure, welche durch ihr Reductionsvermögen eine Braunfärbung des Sirups durch etwaige

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 298. 2) ebenda, 322. 3) ebenda, 339.
4) Journ. der Pharm. f. Els.-Lothr. 1893, No. 8.

Oxydation verhindert und einen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit nicht äussert, da man ja schwächlichen Kindern Hypophosphite zur Stärkung verabreicht. Zur Darstellung empfiehlt sich folgende Vorschrift: In eine Mischung von Jod 16,5 g, und destillirtem Wasser 72,0 g, trage man nach und nach Eisenpulver 9,1 g ein, bis eine grüne Lösung entstanden. Diese Lösung wird filtrirt in eine Flasche, welche 8 g einer 10 %igen Lösung von unterphosphoriger Säure enthält. Diese Flüssigkeit enthält genau 20 % FeJ_2. Zur Darstellung des Sirups mische man Liquor Ferri jodat. 20 % 25 g mit flüssiger Raffinade (von Gebrüder Langelütje in Cölln a. E.) 75 g. So bereiteter Sirupus Ferri jodati enthält dann genau die 5 % FeJ_2, welche das Arzneibuch vorschreibt.

(Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass ein solches Präparat, welches als Sirop d'hypophosphite et d'iodure de fer zu bezeichnen ist, dem Jodeisensirup nicht ohne Weiteres untergeschoben werden darf.)

G. Vulpius [1]) macht ausführlich begründete Vorschläge zur *Prüfung des Jodeisensirups*, welcher, wie die Preislisten aller Drogenhandlungen zeigen, häufig nicht in den Laboratorien der Apotheken selbst dargestellt wird. Die Vollhard'sche Methode befürwortet V. wegen der dazu nöthigen Einführung zweier neuer Normallösungen nicht. Er schlägt vielmehr vor, einmal eine zur Fällung des gestatteten Mindestgehaltes an Ferrojodid grade ausreichende Menge Silberlösung zuzusetzen, und das Filtrat auf Silber zu prüfen, andererseits eine zur Fällung bezw. Zersetzung des erlaubten Höchstgehaltes an Jodeisen eben genügende Menge Silberlösung hinzuzufügen und dann auf Jod zu prüfen. Gleichzeitig ist es aber nöthig, die Abwesenheit von Eisenchlorür zu erweisen. Dies kann entweder durch das Gewicht des entstandenen Niederschlages ermittelt werden oder durch den Versuch, ob im Niederschlage Silberchlorid durch seine Löslichkeit in verdünntem Ammoniak nachweisbar ist. Das Wägen des Niederschlages würde ausserdem aber zum Nachweis von Ferrobromid unerlässlich sein. Eine Prüfungsvorschrift, welche eine Schwankung im Ferrojodidgehalte zwischen 4,8 bis 5,25 % gestatten, jede grössere Abweichung aber ebenso wie den Ersatz von Ferrojodid durch ein anderes Eisensalz ausschliessen soll, würde wie folgt zu lauten haben:

„Jodeisensirup wird durch Kaliumferricyanidlösung blau; mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung versetzt und dann mit Chloroform geschüttelt, färbt er letzteres violettroth.

Den mit Wasser verdünnten Sirup (1 = 10) darf Baryumnitratlösung nicht verändern.

Werden 10 cc einer wässerigen Verdünnung (10 g = 100 cc) des Sirups mit 3,1 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung geschüttelt, so darf die abfiltrirte Flüssigkeit durch Salzsäure nicht verändert werden; hat man 3,4 cc der Silberlösung zur Fällung verwendet, so darf das Filtrat durch weiteren Zusatz von Silberlösung nicht verändert werden. Wird der noch feuchte

1) Pharm. Centralh. 1893, 577.

Niederschlag auf dem Filter mit 5 cc verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 = 10) übergossen, so darf das nun erhaltene Filtrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure sich nicht trüben. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages darf nicht weniger als 0,070 g betragen."

Zur *quantitativen Bestimmung des Jods im Jodeisensirup* setzt G. Griggi [1]) das Jod durch Zusatz von Kaliumchlorat in Freiheit ($2 FeJ_2 + KClO_3 = Fe_2O_3 + KCl + 2 J_2$), schüttelt es mit Chloroform aus und titrirt die chloroformige Jodlösung nach Zusatz von Wasser mit Thiosulfatlösung.

Sirupus Narceïni. Zu diesem Präparat giebt die Südd. Apoth.-Ztg. eine Vorschrift an, welche als Lösungsmittel für das Narceïn Natriumbenzoat anwendet: Narceïni 0,25, Natrii benzoici 0,30, Sirupi simplicis 300,0.

Sirupus Theae. Hierzu giebt die Ztschr. d. Allg. Oest. Ap.-V. folgende Vorschrift: 1 Th. schwarzer Thee wird mit 5 Th. siedendem Wasser übergossen; nach 12stündiger Maceration bei 15 bis 20° wird die freiwillig ablaufende Colatur gesammelt. 2 Th. der filtrirten Colatur werden mit 3 Th. Zucker zu Sirup verkocht. Derselbe ist von bräunlicher Farbe.

Mel depuratum. Der rohe Honig wird nach Rud. Dietel [2]) in der fünf- bis siebenfachen Menge seines Gewichtes Wasser gelöst und im Dampfbade ca. 7 Stunden lang erhitzt, währenddem mit 5 v. H. seines Gewichtes Talcum sbt. plv. geklärt und falls Lakmuspapier geröthet wurde, mit Magnes. carbonic. abgestumpft. Nachdem man hat absetzen lassen, wird filtrirt, bis vollständig klar, dann mit wenigen Tropfen Essigsäure bis zum nöthigen specifischen Gewicht eingedampft.

Spiritus.

Spiritus camphoratus. Zur *Werthbestimmung des Kampherspiritus* schlägt Holdermann [3]) vor, die physikalischen Eigenschaften des Kamphers in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen, und zwar das optische Drehungsvermögen des Kamphers gegen den polarisirten Lichtstrahl. Bekanntlich dreht der Laurineenkampher die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts und ein nach der Vorschrift des Arzneibuches bereiteter 10 %iger Spiritus camphoratus übt in der 200 mm langen Röhre einen Drehungseffect von + 10° (9,6°) aus. Verdünnt man einen solchen Kampherspiritus mit dem gleichen Gewichte verdünntem Weingeist, oder setzt man mit anderen Worten den Kamphergehalt auf 5 % herunter, so erhält man eine Flüssigkeit, die im Polarisationsapparate einen Drehungswinkel von rund 5° bewirkt. Jeder Grad der Rechtsdrehung entspricht somit 1 % Kampher. — Da aber auch der Kampher gegen chemische Agentien keineswegs indifferent ist, und in erster Linie Halogensubstitutionsproducte zu bilden bestrebt ist, so wird sich wohl auch dieses

1) Bollet. chim. farm. 1893, 580. 2) Pharm. Ztg. 1893, 712.
3) Apoth. Ztg. 1893, 305.

Verhalten desselben zur Ermittelung seiner Quantität in Lösungen verwenden lassen. Versuche hierüber sind eingeleitet, die Resultate derselben sollen später an dieser Stelle Erwähnung finden.

Mansier[1]) ist der Ansicht, dass ein geübter Fälscher auch die Prüfung mittels Polarimeter durch geeignete Zusätze fremder Stoffe zu umgehen verstehen werde. Mansier giebt nun selbst folgende Modification älterer Prüfungsmethoden an, welche auf der Fällung des Kamphers durch Wasser und nachheriger Bestimmung durch Auflösen in Chloralhydratlösung beruht: 20 cc Wasser werden mit 5 g des zu untersuchenden Kampherspiritus in einem gut verschlossenen Cylinder einige Secunden hindurch kräftig geschüttelt, bis die Emulsion aufgehoben und eine völlig klare Flüssigkeit entstanden ist. Man setzt dann, den Stopfen nach unten gekehrt, den Cylinder zwei Stunden bei Seite, wobei sich der Kampher an der Oberfläche zu einer compacten Masse vereinigt. Dreht man dann um, so steigt diese Masse wiederum nach oben und nimmt dabei alle noch in der Flüssigkeit etwa suspendirten Kampherflocken mit sich. Dann giesst man nach nochmaligem Umdrehen die klare Flüssigkeit ab und wäscht den Kampher mit 20 cc Wasser in gleicher Weise unter Vermeidung jedes Verlustes an Kampher aus. Nun soll man aus einem Tropfglase, aus welchem 1,0 g destillirtes Wasser in 20 Tropfen ausfliesst, 20 Tropfen einer Lösung von 3 Th. Chloralhydrat in 1 Th. Wasser auf den Kampher fallen lassen und nach dem Mischen aus einer Pipette einige Tropfen Wasser hinzufügen, bis der Meniscus den dritten Cubikcentimeterstrich des graduirten Cylinders erreicht. Dann setzt man weiterhin Chloralhydratlösung zu, bis die leicht opalescente Trübung, welche der Abscheidung vorausgeht, eine vollkommene ist. Vorschriftsmässiger 10 %iger Kampherspiritus erfordert hierzu 65 Tropfen Chloralhydratlösung bei 15°, wobei die 20 Tropfen, die anfangs zur Verflüssigung gebraucht werden, nicht mitgerechnet sind. Bei anderen Temperaturen kann man rechnen, dass auf je 4° C. über oder unter 15° 1 Tropfen Chloralhydratlösung mehr oder weniger nöthig sei. Unter gleichen Bedingungen würde Kampherspiritus von 9, 8, 7, 6, 5 und 4 %: 61, 56, 51, 48, 44 und 39 Tropfen bis zur Trübung erfordern. Diese Prüfung in Gemeinschaft mit der Bestimmung des specifischen Gewichtes soll eine genaue Ermittelung des Kamphergehaltes und der vorschriftsmässigen Beschaffenheit bei Spiritus camphoratus gestatten.

Spiritus saponatus. Nach Ansicht von Ch. Annato[2]) lässt die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches zur Herstellung des Seifenspiritus zuviel Spiritus zusetzen und wird dadurch die Verseifung bedeutend verlangsamt, ausserdem hat man einen beträchtlichen Verlust an Spiritus. Fast ohne Verlust an letzterem, und in wesentlich kürzerer Zeit lässt sich ein vorschriftsmässiger Seifenspiritus folgendermaassen mit grosser Leichtigkeit herstellen:

---

1) Rép. de Pharm. 1893, No. 9. 2) Pharm. Ztg. 1893, 689.

60 Th. Oel werden mit 70 Th. Kalilauge auf dem Dampfbade in einer langhalsigen Kochflasche 10—12 Minuten lang erhitzt. Alsdann werden 25 Th. Spiritus in 2 bis 3 Portionen und Pause von je einer Minute zugesetzt und die Flasche sehr häufig umgeschwenkt. Nach ca. 5 Minuten ist die Verseifung vollendet und es ist dann die übrige Mischung von Spiritus und Wasser zuzusetzen. Man hat nur darauf zu achten, dass die Flasche fast fortwährend nach dem Zusatz des Spiritus umgeschwenkt wird und immer nur einige Secunden auf dem Dampfbade ruhig stehen bleibt. Der Verlust an Spiritus wird höchstens 1 Th. betragen.

Nach der von Annato mitgetheilten Methode wird sich in kurzer Zeit ein geringes Quantum Seifenspiritus fertig stellen lassen; ist man jedoch nicht an die Zeit gebunden und will man grössere Mengen desselben herstellen, so ist es nach O. Wentzky [1]) wohl praktischer, folgendes Verfahren zu beobachten, welches den Vortheil bietet, dass dabei gar kein Verlust an Weingeist stattfindet, und die Heizung des Dampfbades vermieden wird. 600 g Olivenöl, 700 g Aetzkalilauge (1,144—1,146 spec. Gew.), welche man am besten durch Auflösen von Kali caustic. depurat. in Wasser frisch bereitet, und 750 g Weingeist werden in eine Flasche gewogen und von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt, bis eine filtrirte Probe sich mit Wasser und Weingeist ohne Trübung mischen lässt. Nach 2—3 Tagen wird die Verseifung beendigt sein. Hierauf fügt man 2250 g Weingeist und 40 g Natriumbicarbonat hinzu, letzteres, um das überschüssige Aetzkali zu entfernen, schüttelt wiederholt und lässt einen Tag absetzen. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt und durch Hinzumischen von 1700 g Wasser der Seifenspiritus fertiggestellt.

Hierzu bemerkt Annato [2]), dass ein Magdeburger Fabrikant das Verfahren, überschüssiges Aetzalkali aus einer Seife durch Natriumbicarbonat zu entfernen, schon seit Jahren unter Patentschutz ausübe.

Nach folgender Vorschrift lassen sich in höchstens einer Stunde Mengen von 100—200 kg Seifenspiritus herstellen: In einen Dampfständer (bezw. in ein Wasserbad) stellt man einen geräumigen Topf von etwa 60—75 l Inhalt (bezw. einen Kolben von entsprechender Grösse), und bringt in demselben, allmählich anwärmend, eine Mischung von 12 kg Olivenöl, 6 kg Kalilauge von 40° Baumé (= 1,383 spec. Gew. = 37—38 % KOH) unter Zuhülfenahme von 6 kg Spiritus unter fortwährendem Umrühren zur Verseifung. Schon nach 20 Minuten ist dieselbe im Dampfbade vollendet und eine herausgenommene Probe löst sich klar in Spiritus und Wasser. Nun löst man die erhaltene Seife in 54 kg Spiritus und ergänzt mit 42 kg destillirtem Wasser auf das Gesammtgewicht von 120 kg [3]).

Balhorn [4]) empfiehlt folgende Vorschrift, bei welcher der

1) Pharm. Zg. 1893, 654. 2) ebenda 674. 3) ebenda 669. 4) ebenda 669.

Feuchtigkeitsgehalt des gegossenen Kali causticum berücksichtigt und ein Erwärmen unnöthig ist: Ol. Olivar. 240, Kali caustic. 45, Spirit. 100, Aqu. dest. 35, fiat sapo, solve in Spirit. 1100, Aq. dest. 880. Befürchtet man überschüssiges Aetzkali, so schüttelt man, wie Wentzky vorschreibt, den in Spiritus gelösten Seifenleim erst mit $NaHCO_3$ und verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Bei Bedarf grösserer Mengen wird Seifenspiritus meist nach folgenden 3 Methoden auf kaltem Wege hergestellt: 1. Aus roher Pottasche, Wasser und gelöschtem Kalk wird durch Kochen in einem eisernen oder silbernen Kessel Kalilauge dargestellt, abgehebert und meist nicht filtrirt. Aus 200,0 Pottasche erhält man nach dem Eindampfen etwas über 700,0 Lauge, welche nach dem specifischen Gewichte auf den Procentgehalt berechnet wird. Diese kohlensäurehaltige Lauge wird mit Oel und event. Spiritus geschüttelt, in einer starken Flasche gerollt und an eine rotirende Vorrichtung gebracht, wodurch die Verseifung je nach dem Ueberschuss an Alkali in ganz kurzer Zeit bewerkstelligt wird. — 2. Nach Vorschrift der Pharm. Germ. III verläuft die Verseifung nach mehrmaligem Umschütteln ohne Erwärmen in zwei Tagen. Beständiges oder auch nur öfteres Umschütteln ist, neben einem kleinen Ueberschuss von Alkali, das Haupterforderniss, um Seifenspiritus schnell zu bereiten — 3. Man löst eine aus Olivenöl bereitete Kaliseife — Schmierseife — in den entsprechenden Quantitäten Spiritus und Wasser auf. Zu diesem Zwecke verseift man in einer Porzellanschale 600 Th. Oel, 700 Kalilauge mit 60 Spiritus und dampft die Seife auf 900 Th. ein. Durch Lösen in 3 kg, resp. 2,782 kg 94 %igen Spiritus und Wasser bis zum Gesammtgewicht von 6 kg erhält man den officinellen Seifenspiritus. Die genau auf das $1^1/_2$fache des Oeles eingedampfte Seife lässt sich beliebig lange aufbewahren, um bei Bedarf nur gelöst zu werden. — Will man 1 kg Seifenspiritus herstellen, so nimmt man 150 Th. von der erwähnten Schmierseife, 500 Spiritus und 350 Wasser. Diese Lösung hat bei 15° das officinelle spec. Gew. 0,925 bis 0,935, welches auf 0,928—0,932 reducirt werden könnte unter Berücksichtigung der Schwankung bei den verschiedenen Wärmegraden. — Stellt man oft Seifenspiritus dar, so hat sich nach Anlehnung an die Pharm. Germ. III folgende Methode als sehr praktisch erwiesen. 600 g Oel, 700 g Kalilauge und 750 g Spiritus werden in einem weiten langhalsigen Kolben, auf welchen ein Glastrichter zum Zurückleiten des sich verflüchtigenden Spiritus gesetzt wird, in dem Dampfbade auf ca. 50—60° erwärmt. Stellt man den Kolben etwas schief, so geht kein Spiritus verloren. Nach der Verseifung giesst man die Lösung in eine 2,25 kg resp. 2,09 kg 94 %igen Spiritus enthaltende grosse Flasche und verdünnt mit Wasser bis zu 6 kg. Zeichnet man sich dann mit dem Schreibdiamanten oder Feuerstein eine Marke, so ist es später überflüssig, das Wasser zu wägen, vielmehr füllt man nicht ganz bis zur Marke an und nimmt das specifische Gewicht. Da es zu leicht ist, so fügt man zu diesem Quantum für je $^1/_{1000}$

52,5 g Wasser, um das officinelle specifische Gewicht herzustellen. 1 kg Seifenspiritus wird demnach mit 8,7 g Wasser $^1/_{1000}$ an specifischem Gewicht schwerer — Ronde[1]) wünscht die Aufnahme einer genauen Prüfungsvorschrift in das Arzneibuch, etwa in folgender Fassung: „Werden 30 cc Seifenspiritus mit 0,3 cc Normalsalzsäure versetzt, so darf die klare Lösung auf Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleïnlösung sich nicht roth färben.“ Oder: „Werden 30 cc Seifenspiritus mit 1 Tropfen Phenolphthaleïnlösung und Normalsalzsäure bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, dann mit Normalkalilauge bis zur Rothfärbung zurücktitrirt, so dürfen nur 0,3 Normalsalzsäure (Differenz) verbraucht werden“. Bei diesen Bestimmungen des Alkaligehaltes lässt sich allerdings der Einwand erheben, dass das Präparat mit beliebigen Säuren abgestumpft sein kann, da meistens nur minimale Säuremengen, resp. wenige Tropfen Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure zur Neutralisation nothwendig sind, ohne eine Abscheidung des Oeles herbeizuführen. — Leichter ist die Bestimmung des Oelgehaltes, welche wie folgt auszuführen sein würde: „20 cc Seifenspiritus, mit 5 cc officineller Salz- oder Salpetersäure in einem graduirten Reagensglase einmal kräftig durchgeschüttelt, müssen nach 10 Minuten mindestens 2 cc Oel auf der Oberfläche abscheiden.“ Da dieses nicht ganz rein ist, so kann man der Trennung und Deutlichkeit wegen erwärmen, wodurch sich das 2,2—2,4 cc betragende Volumen noch etwas verringert.

Zur Darstellung von Seifenspiritus giebt Rohdich[2]) folgende Vorschrift: Man arbeite nach der Vorschrift der Pharmakopöe mit dem einzigen Unterschiede, statt der schwachen officinellen Kalilauge solche vom spec. Gew. 1,34 in der entsprechend geringeren Menge (60 Th. Ol. Provinc., 30 Th. Liq. Kali caust. fortius und 20—30 Th. Spiritus) zu nehmen. Auf dem Infundirdampfloch eines jeden Dampfapparates lässt sich so, fast ohne jede Aufsicht, in wenigen Minuten ein Quantum von 5 kg Seifenspiritus fertig stellen. Es genügt ein handlicher Kolben von $1^1/_2$—2 l Inhalt, da die weitere Verdünnung der concentrirten Seifenlösung im Standgefäss selbst vorgenommen werden kann. Es genügt ein vorsichtiges sanftes Schwenken des Kolbens während des Erwärmens.

Eine Vorschrift von Jung[3]) lautet: 103 Theile Kal. carbonic. pur. gelöst in 220 Th. Aq. destill. werden gemischt mit 240 Th. Ol. Olivar. und 300 Th. Spirit. Dem Gemische werden 120 Th. gelöschtes, pulveriges Calciumhydroxyd zugegeben und auf dem Wasserbade bis zur vollendeten Seifenbildung (die in 5 höchstens 10 Minuten stattfindet) erhitzt. Nach dem Erkalten werden 900 Th. Spiritus zugegeben, filtrirt, der Rückstand mit 200 Th. Spirit. nachgewaschen und das Filtrat mit 680 Th. Aq. destill. verdünnt.

Der Wunsch, unter den verschiedenen empfohlenen *Vor-*

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 674. 2) ebenda 688. 3) Apoth. Ztg. 1893, 560.

schriften zur Herstellung von Seifenspiritus durch unmittelbare Verseifung von Oel mit Kalilösung ohne Erwärmen eine besonders taugliche herauszufinden, gab G. Vulpius[1]) die Veranlassung zu einer Anzahl kleiner Versuche, bei welchen Olivenöl mit weingeistiger Kalilösung in bestimmten Verhältnissen zusammengebracht und das Gemenge häufig geschüttelt wurde. In der Regel war nach acht- oder zehnmaligem kräftigem Durcheinanderschütteln im Laufe eines halben Tages das Oel verschwunden, die Verseifung vollendet, und es schien, als ob die letztere ziemlich regelmässig und der Häufigkeit des Schüttelns entsprechend fortschreite, die Menge des obenauf schwimmenden Oeles dementsprechend ebenso regelmässig abnehme. Durch irgend einen Zufall war eine solche Probe stehen geblieben, als erst ein kleiner Theil des Oeles verseift war. Der Rest des letzteren wurde nach einiger Zeit noch obenauf schwimmend gefunden und sollte nun durch erneutes und voraussichtlich noch öfters zu wiederholendes Schütteln nachträglich auch verseift werden. Da zeigte es sich, dass jetzt schon ein einmaliges Durchschütteln genügte, um in wenigen Secunden den gesammten erheblichen Oelrest zur Verseifung zu bringen und eine völlig klare Seifenlösung zu erzielen. Es hatte den Anschein, als ob die längere Berührung der Kalilösung mit dem in geschlossener Schicht darüber schwimmenden Oele, das letztere der Verseifung leichter zugänglich gemacht habe. Aus diesem Verhalten dürften sich zwei Schlussfolgerungen ableiten lassen. Zunächst lässt sich aus dem beschriebenen Verlauf der Versuche entnehmen, dass während des Schüttelns auch diejenigen Oeltheile, welche der Verseifung entgangen sind und sich in der Ruhe wieder zu einer klaren Schicht vereinigt haben, der weiteren Einwirkung des Kalihydrates zugänglicher geworden sind. Sodann zeigt sich aber auch, dass ohne jedes Schütteln und allein durch die Berührung der beiden Flüssigkeitsschichten an einer mässig breiten Fläche, wenn diese Berührung nur lange genug dauert, der Widerstand des Oeles gegen den Angriff des Kalihydrates, gegen die Verseifung bedeutend herabgemindert wird. Neben der unmittelbar wahrnehmbaren chemischen Arbeit muss also während jener Berührung noch eine zweite, nur an dem späteren Verhalten des Oeles erkennbare, geleistet worden sein, bestehend in einer Lockerung des Gefüges der Oelmoleküle bis in erhebliche Tiefen der Oelschicht hinein. Besonderen Werth für die pharmaceutische Praxis dürfte diese Thatsache freilich nicht haben, denn wenn auch hiernach anzunehmen ist, dass sich nöthigenfalls ein Seifenspiritus durch kurzes Schütteln von weingeistiger Kalilösung mit Oel und einmalige Wiederholung des Schüttelns nach wochenlangem Stehenlassen herstellen liesse, so ist doch das öftere Umschütteln eine so kleine Mühe, dass man dieselbe einem sonst nöthig werdenden langen Herumstehenlassen der Mischung wohl immer vorziehen wird.

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 233.

Suppositoria.

Glycerin-Suppositorien. Nach Boni[1]) werden aus 10 Th. Glycerin, 5 Th. Wasser und 1 bis 2 Th. Gelatine lege artis Stuhlzäpfchen in Formen ausgegossen, die nach dem Festwerden in ein Gemisch von geschmolzenem Cacaoöl und Wachs getaucht werden, wodurch ihnen ein haltbarer Ueberzug gegeben wird.

Salol-Suppositorien. Da Salol mit Cacaobutter zusammengeschmolzen oft lange flüssig bleibt, empfiehlt Barnouvin[2]) die Cacaobutter höchst vorsichtig zu schmelzen, so dass keine Ueberhitzung stattfindet, dann das Salol hineinzuschütten, umzurühren und auszugiessen; das Festwerden findet dann bald statt. Auch kann man Cacaobutter und Salol auf bekannte Weise kalt anstossen und die Suppositorien in die Formen pressen.

Tincturae.

Einen *Vorschlag zur praktischen Darstellung gangbarer Tincturen* macht Ln.[3]). Derselbe hat für sämmtliche Tincturen eine Darstellungsweise ausfindig zu machen gesucht, mit deren Hülfe man stets Tincturen von gleichem Gehalt und gleicher Farbe erzielen könnte, und macht folgenden, natürlich für die sogenannten, die Lösung eines Harzes oder Salzes darstellenden Tincturen nicht geltenden Vorschlag. Die diesjährigen getrockneten Vegetabilien werden ganz fein zerschnitten (sog. Morsellenspeciesform) und dann im Percolator genau nach Vorschrift I des D. A.-B. zum Extr. fluid. verarbeitet. Natürlich muss die Lösungsflüssigkeit im selben Verhältniss zusammengesetzt sein, wie es das D. A.-B. vorschreibt. Das gewonnene Fluidextract enthält nun in einem Theile das Lösliche von einem Theil der angewendeten Species, und ist nun mit dem Lösungsmittel im Verhältniss des D. A.-B. je nach Bedarf und je nach Grösse der Standgefässe zu verdünnen.

Die *Frage, ob bei Darstellung der Tincturen das Verfahren mittels Percolation oder dasjenige mittels Maceration vorzuziehen,* ist Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen. J. Martenson erklärte im Mai 1892, dass die von der russischen Pharmakopöe (4. Ausgabe) bei der Opiumtinctur vorgeschriebene Percolation nicht zweckentsprechend sei, indem beim Digeriren eine viel vollständigere Extraction als beim Percoliren stattfinde. J. Bienert[4]) bestätigte diese Beobachtung und fügte hinzu, dass das Opiumpulver sich zusammenballe und von verdünntem Alkohol dann nicht hinreichend durchtränkt werde. Bei Tinct. Aconiti und anderen narkotischen Tincturen biete das Percoliren keinen nennenswerthen Vortheil gegenüber dem Digeriren. Nur bei den Fluidextracten liegt natürlich die Sache anders, weil hier keine bestimmte Menge Flüssigkeit in Anwendung kommt. — Hugo Andres[5]) hat sodann die Inferiorität des Percolations-

---

1) Durch Pharm. Centralh. 1893, 480. 2) ebenda 589. 3) Pharm. Ztg. 1893, 730. 4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1892, No. 47. 5) ebenda No. 51.

verfahrens bei der Bereitung der Opiumtincturen auch ziffernmässig bewiesen. Er erhielt aus demselben Opium Tincturen von nachstehender Qualität:

	Digestion Ph. Russ. III	Percolation Ph. Russ. IV
Specifisches Gewicht .	0,983 %	0,976 %
Trockenrückstand . .	5,16 „	4,88 „
Morphiumgehalt . . .	1,07 „	0,87 „

Um nun zu entscheiden, inwiefern die Percolation bei der Bereitung narkotischer Tincturen überhaupt nothwendig oder überflüssig sei, hat H. Andres [1]) Paralleluntersuchungen mit Tinct. Strychni angestellt und gefunden, dass das specifische Gewicht bei Maceration 0,904, bei Percolation 0,912, der Trockenrückstand bei Maceration 1,38, bei Percolation 1,54 und der Gesammtalkaloïdgehalt bei Maceration 0,22, bei Percolation 0,31 betrage. Beim Befeuchten des Trockenrückstandes mittels Salpetersäure bei Tinctur, welche durch Maceration bereitet ist, zeigt sich eine orangefarbene, bei solcher durch Percolation bereitete eine blutrothe Färbung, welche später in schmutzig violett übergeht. Im Uebrigen sind beide Tincturen gleich und Andres will den Mehrgehalt von 0,09 % Alkaloïden nicht für hinreichend gelten lassen, um der umständlicheren und mit mehr Verlusten verknüpften Percolationsmethode vor der bisherigen Herstellungsmethode für Tincturen einen Vorzug einzuräumen.

Es mag erwähnt sein, dass auch in England neuerdings Arbeiten von Farr und Wright [2]) ausgeführt worden sind, welche dargethan haben, dass die einfache Maceration in den meisten Fällen zu Ergebnissen führt, wie solche durch andere Methoden vollkommener nicht erreicht werden können, vorausgesetzt, dass die Maceration bezw. Digestion genau nach Vorschrift ausgeführt auf 8 bis 14 Tage ausgedehnt und der Ansatz häufig durchgeschüttelt wird.

Vergleichende Versuche, ob Digestion oder Percolation vorzuziehen ist, gaben E. Dieterich [3]) folgende Resultate:

	Tinct. Opii		Tinct. Strychni	
	Macerirt	Percolirt	Macerirt	Percolirt
Spec. Gew. bei 15°	0,977	0,983	0,899	0,904
% Trockenrückstand	5,16	6,26	1,13	1,52
% Asche	0,21	0,26	0,04	0,03
% Alkaloïde	1,17	1,28	—	—

Diese Zahlen sprechen dafür, dass die Percolation vorzuziehen ist.

Um Anhaltspuncte für die *Zusammensetzung bez. für diejenigen Eigenschaften der Tincturen zu gewinnen, welche bei der Prüfung derselben in Betracht zu ziehen sind*, hat E. Dieterich [4]) die Feststellung dieser Verhältnisse an allen in seinem Laboratorium bereiteten Tincturen fortgesetzt und dabei folgende, mit der früheren Resultaten im Einklang stehenden Zahlen ermittelt:

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 10. 2) Pharm. Journ. and Transact. 1893, Jan. 7. 3) Helfenberger Annalen 1892, 89. 4) ebenda 1892, 86.

Tinctura	Spec. Gewicht	°/₀ Trocken-rückstand	°/₀ Asche	Säurezahl	°/₀ Alkaloïde
Absinthii	0,906	2,72	0,34	—	—
"	0,906	3,05	0,44	20,72	—
Aconiti	0,905	2,45	0,10	14,0	—
Aloës	0,880	11,80	0,04	—	—
"	0,868	8,77	0,04	—	—
amara	0,918	5,42	0,17	18,20	—
"	0,911	4,94	0,17	24,64	—
"	0,911	3,96	0,14	16,24	—
Arnicae	0,902	1,66	0,20	7,28	—
"	0.901	1,47	0,15	15,12	—
"	0,903	2,00	0,22	14,28	—
"	0,904	2,19	0,22	18,28	—
Arnicae dupl.	0,908	3,60	0,30	25,76	—
" "	0,908	3,62	0,39	28,84	—
aromatica	0,905	1,99	0,20	14,00	—
"	0,901	1,56	0,10	13,72	—
Asae foetidae	0,843	3,34	0,04	30,24	—
" "	0,852	6.54	0,01	—	—
Aurantii	0,921	8,26	0,16	21,84	—
Benzoës venalis	0,875	14,87	0,01	86,80	—
" "	0,877	15,24	0,01	83,16	—
" "	0,877	14,86	0,00	116.20	—
" "	0,864	10,18	0,00	61,60	—
Calami	0,907	3,18	0,23	8,96	—
Cannabis	0,843	3,48	0,39	6,72	—
Cantharidum	0,838	2,04	0,14	26,32	—
Cascarillae	0,902	1,74	0,08	8,68	—
"	0,901	2,04	0,05	10,08	—
Catechu	0,940	11,32	0,16	—	—
Chinae	0,913	4,76	0,12	—	—
"	0.911	4,30	0,15	—	—
Chinae comp. , ...	0,919	5,57	0,12	—	—
" "	0,916	5,27	0,10	—	—
" "	0,922	5,22	0,14	—	—
" "	0,914	4,53	0,11	—	—
Chinoïdini	0,926	8,88	0,01	—	—
Cinnamomi	0,905	1,71	0,05	—	—
"	0,899	1,63	0,05	—	—
Colchici	0,898	1,30	0,07	10,92	—
Colocynthidis	0,836	0,49	0,00	1'40	—
Colombo	0,908	2,27	0,19	—	—
Digitalis D. A. III . . .	0,932	1,93	0,32	8,40	—
Ferri pomata	1,025	7,73	0,13	—	—
" "	1,027	7,50	1,14	—	—
" "	1,029	7,38	1,06	—	—
Gentianae	0,926	7,71	0,08	14.56	—
"	0,919	5,26	0,07	16,24	—
Guajaci	0,886	16,50	0.02	—	—
Ipecacuanhae	0,902	1,45	0,09	7,56	—
Lobeliae	0,900	1,21	0,13	8,12	—
Myrrhae	0,849	5,65	0,03	15,68	—

Tinctura	Spec. Gewicht	% Trocken-rückstand	% Asche	Säurezahl	% Alkaloide
Myrrhae	0,847	4,11	0,02	16,52	—
"	0,847	3,88	0,01	14,00	—
Opii benzoica	0,900	0,45	0,01	89,60	—
" "	0,903	0,44	0,01	98,00	—
Opii crocata	0,982	6,92	0,33	—	1,07
" "	0,983	6,32	0,33	—	0,97
" "	0,981	6,26	0,33	—	1,00
Opii simpl.	0,976	4,90	0,18	—	1,14
" "	0,975	4,74	0,20	—	0,99
" "	0,975	4,37	0,18	—	1,05
Pimpinellae	0,908	3,72	0,18	10,36	—
"	0,910	3,72	0,19	11,20	—
Pini composita	0,907	3,31	0,10	18,20	—
Ratanhiae	0,923	6,64	0,07	—	—
Rhei aquosa	1,015	4,78	1,39	—	—
Rhei vinosa	1,064	20,31	0,57	—	—
" "	1,061	19,37	0,56	—	—
Scillae	0,947	12,57	0,10	5,04	—
Secalis cornuti	0,899	0,86	0,19	6,72	—
Strophanthi	0,899	1,23	0,07	5,04	—
"	0,899	1,41	0,07	6,16	—
Strychni	0,899	1,14	0,02	9,24	0,26
Valerianae	0,910	3,82	0,25	18,48	—
"	0,908	3,51	0,16	12,88	—
Valerianae aether. . . .	0,815	1,06	0,03	10,36	—
" " . . .	0,819	1,62	0,01	14,00	—
Vanillae	0,922	4,22	0,41	—	—
Zingiberis	0,904	1,20	0,23	1,96	—

Tinctura Aloës. Die ständige Commission[1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches empfiehlt die Aufnahme folgenden Artikels:

Tinctura Aloës.
Aloëtinctur.

Zu bereiten aus:

Einem Theile grob gepulverter Aloë 1
mit
Fünf Theilen Weingeist 5

Aloëtinctur sei von dunkelgrünlichbrauner Farbe und sehr bitterem Geschmacke.

Tinctura Ferri acetici aetherea. Empfehlenswerth ist es nach O. Schobert[2]), bei der Bereitung Weingeist und Essigäther für sich zu mischen und dann erst den Liquor Ferri acetici hinzuzugeben, da jede Erwärmung vermieden werden muss; die fertige Tinctur ist wohlverschlossen im Dunkeln und Kühlen aufzubewahren, sowie in dunkeln Flaschen abzugeben. Das specifische Ge-

1) Apoth. Ztg. 1893, 617. 2) Pharm. Ztg. 1893, 438.

wicht der Tinctur ist nach Schobert nicht 1,044 bis 1,046 (D. A. B.), sondern 1,048 bis 1,052.

Tinctura Ferri chlorati aetherea. Das specifische Gewicht ist nach O. Schobert[1]) nicht 0,837 bis 0,841, wie das D. A. B. angiebt, sondern 0,849 bis 0,851; entsprechend der zulässigen Schwankung des specifischen Gewichts des Weingeistes und dem unvermeidlichen Verlust an Aether beim Oeffnen der Gefässe hält Schobert die Forderung eines spec. Gew. von 0,849 bis 0,853 für empfehlenswerth.

Nach Schobert scheiden sich aus einer Mischung von 10 cc ätherischer Chloreisentinctur mit 10 cc Kaliumacetatlösung in der Ruhe nicht 3 cc, wie das D. A. B. angiebt, sondern 4 cc ab.

Ferner wünscht Verfasser bezüglich der Farbe die Forderung der Ph. G. I (gelblich bis bräunlichgelb) wieder eingeführt und stellt das Verlangen, dass den Thatsachen entsprechend der in der mit 5 bis 10 Th. Wasser verdünnten Tinctur durch Ammoniak auftretende Niederschlag schmutziggrün bis braunschwarz sei und beim Stehen an der Luft, rascher beim Aufkochen, letztere Färbung aber jedenfalls annehmen soll. (D. A. B. bezeichnet den Niederschlag als schwarz.)

Tinctura Ferri composita. Ein sehr wohlschmeckendes, sehr haltbares und wenig absetzendes Präparat erhält man nach R. Dietel[2]) wie folgt: Ferr. oxyd. sacchar. 3%ig 730,0, Aqua dest. 6660,0, Sacchar. 930,0, Spirit. Vini rectificatiss. 1650,0, Tinct. Aurant. 30,0, Tinct. Vanill., Tinct. Cinnamom., Tinct. aromat. $\overline{aa}$ 7,5, Aether. acetic. gtt. XX. 219,0 Liq. Ferr. sesquichlorat. werden verdünnt mit 1100,0 Wasser; 190,0 Natr. carbonic. pur. werden gelöst in 1150,0 Wasser; beide Lösungen werden weiter behandelt, wie das Arzneibuch unter Ferr. oxyd. sacchar. angiebt. Der ausgewaschene und gesammelte Niederschlag wird mit 365,0 Sacchar. und 36,5 Liq. Natr. caust. erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Eisenhydroxyds. Die Lösung wird eingetragen in eine tarirte Flasche, die etwas Aq. dest. enthält; die vom 3%igen Ferr. oxydat. sacchar. rückständigen 333,5 Sacchar. und die weiteren 930,0 Sacchar. werden im rückständigen Wasser gelöst, zu obigem hinzufiltrirt, der Spiritus und das Aroma hinzugefügt.

Tinct. Jodi. Ein *Gefäss zur selbstthätigen Herstellung von Jodtinctur* hat die Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co.[3]) in Berlin in den Handel gebracht.

Tinct. Jodi pflegt J.[4]) in zwei Stunden fertig zu stellen und zwar so, dass er das Jod in ein Stückchen Gaze einbindet und das so erhaltene „Säckchen" mittels Korkes in eine weithalsige Flasche einklemmt, in der sich die abgewogene Menge Spiritus befindet, so, dass das Jod oben in den Spiritus eintaucht.

Tinctura Jodi decolorata. A. Astolfi[5]) hat auf Grund eingehender Untersuchungen gefunden, dass das Jod in Form der

1) Pharm. Ztg. 1893, 488. 2) ebenda 712. 3) ebenda 794
4) ebenda 511. 5) Bollet. chimic.-farm.; durch Pharm. Ztg. 1893, 822.

Tinctura Jodi decolorata seine ursprünglichen Eigenschaften nicht mehr besitzen kann.

Tinctura Moschi. Lambotte [1]) empfiehlt statt der alkoholischen Moschustinctur eine Glycerin als Grundlage habende Moschuslösung für Einspritzungen unter die Haut. Lambotte mischt Moschustinctur mit ungefähr dem halben Volum Glycerin und lässt den Alkohol an der Luft verdunsten; hierauf wird soviel Glycerin hinzugefügt, dass das Volum der angewendeten Tinctur erhalten wird.

Tinctura Nerii Oleandri Oefele (s. auch S. 39). Foliorum Nerii Oleandri recentium (aus den Ländern des Mittelmeergebietes) concis. 10,0 infunde aquae fervidae quantum satis, macera per horam unam, cola, adde Carbonis vegetabilis 1,0; agita, filtra ad remanentia 50,0, adde Spiritus rectificatissimi 50,0, repone per horas XII, filtra. Signa: Tinctura Nerii Oleandri. — Eine Tinctur von doppelter Stärke liefert folgendes Recept: Foliorum Nerii Oleandri siccorum concisorum (aus den Ländern des Mittelmeergebietes) 10,0, Aquae fervidae 10,0, macera, cola, adde Magnesiae carbonicae 1,0, misce, adde Spiritus vini rectificatissimi 50,0, filtra. Signa: Oleandertinctur aus getrockneten Blättern. [2])

Tinctura Opii simplex. Bei Herstellung dieser Tinctur und Verwendung von durch Sieb 5 geschlagenem Opium stellte J. [3]) durch wiederholte Wägungen fest, dass das specifische Gewicht nach zweitägigem Digeriren constant blieb. Während dasselbe nach einem Tage 0,974 betrug, hatte es nach zwei Tagen 0,976 erreicht, welches Gewicht auch nach längerem Digeriren nicht mehr zunahm. Es scheint also ein zwei- bis dreitägiges Digeriren vollkommen zur Extraction zu genügen (s. auch S. 637).

Tinctura Rhei Koelreuteri. Zu bereiten aus zerschnittener Rhabarberwurzel 45, mittelfein zerschnittenen Pomeranzenschalen 15, fein zerschnittenem Tausendgüldenkraut 8, zerquetschtem Fenchel 4, Weingeist 150 und Wasser 150.

Unguenta.

Zur *Technik und Receptur der Salben* veröffentlichte E. Stern [5]) einen Aufsatz, dessen Inhalt dahin gipfelt, dass der Apotheker bei Bereitung von Pulversalben sich der üblichen Zusätze (Wasser, Spiritus oder Oel) zum Anreiben der Pulver enthalten soll, weil diese Zusätze in den meisten Fällen die beabsichtigte Wirkung und Haltbarkeit der Salben beeinträchtigen. Seitens des Arztes ist es nöthig, dass er auf dem Recepte der Gang den Anfertigung genau vorschreibt. Als Grundsatz gilt: Die Salbenbasis (Pulver, Extracte, Salze, Flüssigkeiten, geschmolzene Stoffe) ist stets direct mit dem Salbenkörper zu verreiben. Wünscht der Arzt Wasser,

---

1) Journ. de pharm. d'Anvers 1893, 458. 2) Pharm. Centralh. 1893, 861. 3) Pharm. Ztg. 1893, 511. 4) Aus der Badischen Ergänzungstaxe. 5) Therap. Monatsh. 1893, 375; über die an diesen Aufsatz sich anknüpfenden Erörterungen siehe Pharm. Ztg. 1893, 452 u. 474.

Spiritus oder Oel zum Anreiben, so schreibt er dies ausdrücklich vor. Nur Stoffe, die sich nicht feinst pulverisiren lassen, wie Resorcin, müssen mit ihrem Lösungsmittel angerieben werden, wobei der Fall entscheidet, ob Wasser oder Spiritus zu nehmen ist.

Experimentelle Beiträge zur Frage des Resorptionsvermögens der menschlichen Haut lieferte Eduard Schum[1]). Verf. fand Folgendes: Wässerige Jodkaliumlösung wird von der gesunden Haut nicht resorbirt, ebensowig sehr verdünnte 5%ige alkoholische Jodkaliumlösung; wässerige Carbolsäurelösung wird von der gesunden Haut sehr schnell resorbirt; wässerige wie verdünnte alkoholische Lösung von Natriumsalicylat wird von der gesunden Haut, wie bei geringeren Epidermisverlusten nicht resorbirt; wässerige Tanninlösung wird bei gesunder Haut sowie bei geringen Kratzeffecten nicht resorbirt, ebensowenig wässerige Resorcinlösung; alkoholische Salollösung wird bei gesunder Haut resorbirt. — Eine durch kurz vorausgegangene oder gleichzeitige Application von Carbolsäure, Salicylsäure oder Salollösung bewirkte Aufnahme der diesbezüglichen Stoffe vermag eine Durchgängigkeit für sonst nicht resorbirbare Stoffe wie Jodkalium, Natriumsalicylat, herbeizuführen. — Die leicht resorbirten Stoffe gehören zu den schwerer löslichen, die nicht resorbirten zu den leicht löslichen; ob das nur Zufall ist, lässt sich nicht beurtheilen. Wichtiger erscheint, dass die ersteren zu den oxydirenden, keratolytischen, letztere zu den reducirenden, keratoplastischen Substanzen gehören.

Auf Grund experimenteller Versuche mit Natr. salicylic., Kal. jodat., Lithium jodat. und Lithium carbon. kommt Du Mesnil[2]) zu dem Schlusse, dass die intacte menschliche Haut gegenüber Flüssigkeiten, Dünsten, Gasen und in Salbenform applicirten Substanzen undurchlässig ist. Eine Resorption der Medicamente finde jedoch dann statt, wenn dieselben durch ihr chemisches Verhalten eine Trennung der Continuität der Haut herbeiführen oder wenn durch wiederholte Einreibung medicamentöser Salben mechanisch eine Läsion der äusseren Decke herbeigeführt wird.

Ueber die *Absorptionsfähigkeit der Haut* haben auch S. Fubini und P. Pierini[3]) Versuche angestellt. An zwei Personen wurde der Versuch gemacht, dass eine Lösung von Salicylsäure in Mandelöl während einer Stunde auf dem Vorderarm und auf der Hand gehalten wurde. Der in den ersten 6 Stunden nach dem Versuche abgelassene Harn wurde auf Salicylsäure untersucht, aber mit negativem Erfolge. — Ferner erhielten 2 Personen eine Application einer 3%igen Ferricyankaliumlösung. Auch hier konnte im Harn keine Spur einer Cyanverbindung nachgewiesen werden. — Auch wenn Hand und Vorderarm 2 Stunden in eine 2%ige Lösung von santoninsaurem Natrium gehalten wurden, enthielt der Harn kein Santonin. Aus diesen und

1) Durch Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1893, XVII, 325. 2) Deutsch. Arch. f. klin. Med. 52. Bd. Heft 1 u. 2. 3) Chemiker-Ztg. Repert. 1893, 17, 286.

anderen mit Thieren angestellten Versuchen kommen die Verfasser im Gegensatz zu den Behauptungen anderer Forscher zu dem Schlusse, dass die nicht flüssigen Substanzen von gesunder Haut nicht absorbirt werden.

Nach den Beschlüssen der ständigen Commission [1]) zur Bearbeitung des Arzneibuches soll die Definition von *Adeps suillus* wie folgt geändert werden: „Das aus dem frischen, ungesalzenen Zellgewebe des Netzes und der Nierenumhüllung des gesunden Schweines ausgeschmolzene, gewaschene und vom Wasser befreite Fett." Auch *Sebum ovile* soll von gesunden Thieren stammen. — Wie die Apotheker sich beim käuflichen Product davon überzeugen können, dass das Schwein gesund war, ist nicht gesagt. Der Consequenz wegen hätte man auch bei den übrigen Drogen animalischen Ursprunges verlangen müssen, dass sie von gesunden Thieren stammen; hat man aber beim Schwein und beim Schaf (siehe Sebum ovile) hauptsächlich an Infectionskrankheiten gedacht, so wird es späteren Zeiten vorbehalten bleiben, die Prüfung um eine bakteriologische zu vermehren.

Resorbin. Unter diesem im Hinblick auf die naheliegende Verwechselung mit Resorcin unglücklich gewählten Namen stellt die „Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation" zu Berlin ein neues Salbenconstituens her. Nach R. Ledermann [2]) ist dasselbe „von dem empirischen Gesichtspunkte aus hergestellt worden, dass, je kleiner das einzelne Fettmolekül (!) ist, um so leichter die Fettimbibition der Hornschicht und die Fettresorption durch die Drüsen und Haarfollicel von statten geht. Diejenige Arzneiform, welche die extremste Verkleinerung des Fettmoleküls gestattet, ist die Fettemulsion, welcher man vereinzelt in einigen älteren kosmetischen Recepten begegnet." Nach dem zum Patent angemeldeten Verfahren geschieht die Darstellung des Resorbins aus Mandelöl und etwas Wachs durch Emulgiren mit Wasser unter Zusatz von wenig Leim oder Seife. Das neue Mittel soll sich durch „ausserordentliche Penetrationskraft für die Oberhaut" auszeichnen, so dass es einen Occlusiv-Verband bei Incorporation selbst differenter Medicamente unnöthig macht. Es wirkt als Kühlsalbe, juckenlindernd und entzündungswidrig. Es empfiehlt sich, bei jedesmaliger Entnahme von Resorbin aus dem Standgefäss den Inhalt durchzumischen (weil das Präparat wahrscheinlich gerade wie Lanolin an der Oberfläche Wasser verdunsten lässt. Ref.).

Vaselinum lanolinatum. G. Hell u. Co. [3]) in Troppau bringt unter diesem Namen eine Salbengrundlage, bestehend aus 25 % Lanolinum anhydricum oder Adeps Lanae und 75 % Vaselin in den Handel, die (ohne Wasserzusatz erhalten zu haben) dem Lanolin ähnliche Eigenschaften besitzt.

Lanolin. boro-glycerinat. nach der vom Verein der Apotheker Berlins [4]) aufgestellten Vorschrift. 20 g Acid. boric.,

1) Apoth. Ztg. 1893, 619. 2) Allg. Med. Centralztg. 1893, 1093. 3) Pharm. Centralh. 1893, 195. 4) Apoth. Ztg. 1893, 341.

100 g Glycerin, 50 g Aq. destill. erwärme bis zur Lösung und vermische mit: 350 g Lanolin anhydric. oder Adeps Lanae, 130 g Ol. Olivar.

Lanolimentum Boroglycerini; Vorschrift aus der Badischen Ergänzungstaxe. Zu bereiten aus Olivenöl 5, Lanolin 20, Paraffinsalbe 65, Boroglycerin 5, Glycerin 5. Zu 50 g dieser schaumig gerührten Salbe mischt man 1 Tropfen Rosenöl. Eine gelblich weisse, weiche Salbe.

Carbolvaselin soll nach Weichardt [1]) nicht mehr einfach durch Mischen bereitet werden, da es dann nicht aseptisch ist. Das Vaselin soll vielmehr erst längere Zeit auf 100 bis 120° erhitzt und dann erst die Carbolsäure zugemischt werden. Das noch heisse Gemisch wird dann in hermetisch verschliessbare (vorher wohl auch noch durch Erhitzen zu sterilisirende! Ref.) Zinntuben gegossen.

Sulfonsalbe. Mit diesem Namen belegt P. Carles [2]) ein Gemisch aus 1 Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Schweinefett. Die Sulfonsalbe soll als örtliches Reizmittel wie Senfpapier, Thapsiapflaster, Crotonölsalben Verwendung finden. Beim Gebrauch ist die mit der Sulfonsalbe bestrichene Hautstelle zum Schutze der Kleider mit Watte zu bedecken; die Salbe ist mit Wasser abwaschbar. In der Salbe ist die Schwefelsäure nicht mehr in freiem Zustande vorhanden, sondern in Form von Sulfonen der Fettsäuren. Die Wasserlöslichkeit derselben ist bekanntlich der Grund, weshalb fettige Gefässe sich ebensogut mit conc. Schwefelsäure als mit Alkalien reinigen lassen. Das Präparat hat nach der Art seiner Herstellung unleugbar eine grosse Aehnlichkeit mit Ungt. oxygenatum, welches durch Vermischen von Schweinefett mit ca. dem 17. Theile seines Gewichtes Salpetersäure dargestellt wurde.

Die ständige Commission [3]) für Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches will folgenden Artikel aufgenommen wissen:

Unguentum Cantharidum pro uso veterinario.

Spanisch-Fliegensalbe für thierärztlichen Gebrauch.

Zwei Theile mittelfein gepulverte spanische Fliegen 2
werden mit
Vier Theilen Olivenöl 4
zehn Stunden im Dampfbade unter bisweiligem Umrühren erwärmt, und darauf
Ein Theil gelbes Wachs 1
und
Zwei Theile Terpenthin 2
hinzugefügt; der geschmolzenen Masse wird nach Entfernung vom Dampfbade
Ein Theil mittelfein gepulvertes Euphorbium 1
beigemischt und das Gemenge bis zum Erkalten gerührt.

Eine grünlich schwarze Salbe.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Unter dem Namen *Hydrargyrum extinctum* bringt die chemische Fabrik in Helfenberg bei

1) Therap. Monatsh. 1893, 530. 2) Rép. de Pharm.; durch Pharm Ztg. 1893, 119. 3) Apoth. Ztg. 1893, 617.

Dresden, Eugen Dieterich[1]), seit Kurzem eine auf maschinellem Wege dargestellte concentrirte Quecksilberverreibung in den Handel, welche das Quecksilber in so feiner Vertheilung enthält, dass man selbst bei dreifacher Vergrösserung keine metallischen Kügelchen entdecken kann. Sie zeigt ferner die hervorragende Eigenschaft, dass sich das Quecksilber nicht, wie dies sonst die concentrirte Form mit sich zu bringen pflegt, beim Verreiben auf der Glasplatte oder auf der Hand ausscheidet, wovon wir uns überzeugt haben. Die Verreibung ermöglicht eine bequeme und rasche Darstellung von Quecksilbersalbe und Pflaster und entspricht in Anbetracht der Mühseligkeit, welche mit dem Verreiben im Mörser verknüpft ist, einem schon lange gefühlten Bedürfniss. Da 400 g derselben 334 g Quecksilber enthalten, so sind zur Bereitung von Unguentum Hydrargyri cinereum 400,0 conc. Quecksilberverreibung mit 200,0 Talg und 400,0 Schweineschmalz zu mischen. — Zu Emplastrum Hydrargyri werden 400,0 conc. Quecksilberverreibung mit 100,0 Terpenthin, 1000,0 Bleipflaster und 166,0 gelbem Wachs gemischt.

Zur *Darstellung von Unguent. Hydrargyri cin.* verreibt M. Bernhard[2]) 100 g Quecksilber nach und nach in 10 g Lanolin, giebt zu dem Gemisch 10 Tr. Ricinusöl, um es geschmeidiger zu machen, reibt von Neuem einige Minuten, fügt 20 g Adeps benzoïnatus hinzu, reibt wiederum bis zur Tödtung des Quecksilbers (circa 5 Minuten) und vermischt schliesslich mit 70 g Adeps benzoïnatus. Die ganze Operation ist in 15 Minuten beendet. Das Deutsche Arzneibuch, welches bekanntlich auf 1 Th. Quecksilber 2 Th. Fett vorschreibt, hat die alte Vorschrift der Bereitung mit Schweineschmalz und Hammeltalg beibehalten. Da die Abtödtung des Quecksilbers hierbei oft langsamer vor sich geht, werden in der Praxis allerhand Zusätze gemacht, auch besitzt unsere graue Salbe einen den Patienten oft höchst widerwärtigen Geruch. Aus allen diesen Gründen scheint der Bernhard'sche Vorschlag volle Beachtung zu verdienen. Derselbe ist übrigens nicht ganz neu; in der letzten Ausgabe von Hagers Manuale finden sich bereits mehrere Vorschriften mit Lanolin.

Unguentum Hydrargyri cinereum cum Vaselino paratum. Dass sich Quecksilber mit gelbem Vaselin und Kohlenwasserstoffen überhaupt ebenso gut oder besser tödten lässt, wie mit Fett, ist nicht so unbekannt, wie Edmund Stern[3]) voraussetzt, dagegen ist hervorzuheben, dass Stern die Application der mit gelbem Vaselin in gleichem Verhältnisse wie nach dem Deutschen Arzneibuche bereiteten Quecksilbersalbe auch in allen denjenigen Fällen schmerzlos fand, in denen das officinelle Präparat unerträgliche Schmerzen hervorgerufen haben soll. Bei der Bearbeitung der neuen Pharmakopöe wird diese Erfahrung jedenfalls der Beachtung werth sein, zumal der Ersatz der leicht ranzig werdenden anima-

1) Pharm. Centralh. 1893, 721. 2) Durch Apoth. Ztg. 1893, 46.
3) Therap. Monatsh. 1893, No. 7; durch Pharm. Ztg. 1893, 758.

lischen Fettkörper durch mineralische überall da, wo keine wichtigen Bedenken dem entgegenstehen, nur als ein zeitgemässer Fortschritt zu begrüssen ist.

Die Methode von Boyeldieu zur *Bestimmung des Quecksilbers in Ungt. Hydrargyr. cin.* (s. Jahresber. 1892, 654) giebt nach E. Dieterich[1]) zu niedrige Zahlen (28,71 bis 30,11 % gegenüber 32,5 %). Die Verluste an Quecksilber entstehen dadurch, dass sich dasselbe nach dem Behandeln der Salbe mit Natronlauge nur sehr schwer absetzt.

Ungt. leniens für den Handverkauf wird tadellos schön, wenn man ¼ der vorgeschriebenen Menge des Ol. Amygd. durch Ol. Ricini albiss. ersetzt und nach dem Erkalten abreibt.[2])

Vina.

Ueber die Anforderungen, welche die ständige Commission zur Bearbeitung des Arzneibuches an die Beschaffenheit der zu arzneilichen Zwecken Anwendung findenden Weinsorten gestellt wissen will, s. Nahrungs- und Genussmittel unter „Wein".

Vinum Pepsini. Die ständige Commission[3]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches hat folgende Vorschrift zu Pepsinwein aufgestellt:

„Vierundzwanzig Theile Pepsin 24
werden mit
Zwanzig Theilen Glycerin 20
Drei Theilen Salzsäure 3
und
Zwanzig Theilen Wasser 20
gut gemischt und 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen. Alsdann werden
Zweiundneunzig Theile weisser Sirup 92
Zwei Theile Pomeranzentinctur 2
und
Achthundertneununddreissig Theile Xereswein 839
zugesetzt. Darauf werde das Ganze gemischt, nach dem Absetzen filtrirt und nöthigenfalls das Filter mit soviel Xereswein nachgewaschen, dass das Gesammtgewicht 1000 Theile beträgt.

Pepsinwein sei klar und von gelblicher Farbe."

Eine Prüfung auf die eiweisslösende Wirkung fehlt wie bisher.

Verbandstoffe.

Ueber *Verbandmaterial* hielt A. Aubry[4]) einen Vortrag. Verf. bespricht zunächst die im Alterthum gebräuchlichen Verbandmaterialien, um dann die Lister'sche Verbandstofftechnik zu beleuchten, dann die verschiedenartigsten zu Verbandzwecken benützten Materialien namhaft zu machen und schliesslich die Fabrication der heute üblichen Verbandstoffe, für welche meist die Baumwolle das Rohmaterial bildet, zu besprechen.

Auch Albert Hartmann[5]) hielt einen sehr interessanten Vortrag über Verbandstoffe.

1) Helfenb. Annal. 1892. 2) Pharm. Ztg. 1893, 511. 3) Apoth. Ztg. 1893, 617. 4) Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1893, No. 22 u. 23. 5) Auszug in Pharm. Ztg. 1893, 393.

Lister's derzeitige Methode der antiseptischen Wundbehandlung. Zum Reinigen der Hände und der Instrumente benutzt Lister danach 5 %ige Carbolsäure, welche sporenlose Bacterien, selbst den widerstandsfähigsten Staphylococcus pyogenes aureus viel rascher zerstört als Sublimat und auch den einzigen Sporen tragenden Bacillus, welcher für den Chirurgen in Betracht kommt, den Tuberkelbacillus, rascher abtödtet. Zum Tränken der Schwämme während der Operation und zum Irrigiren der Wunden selbst wird $2^1/_2$ %ige Carbollösung angewendet. Das so sehr beliebte Jodoform entfaltet nach Lister in keiner Weise eine bacterientödtende Wirkung und sein günstiger Effect beruhe wahrscheinlich auf einer durch dasselbe hervorgebrachten chemischen Veränderung der Toxine; deshalb könne die Anwendung von Jodoform nur innerhalb der Wunden von Werth sein, biete aber als Jodoformgaze- oder Jodoformwatteverband nach aussen hin gegen das Eindringen von Mikroben keinerlei Widerstand. Die antiseptische Wundbehandlung mit sterilisirtem Verbandmaterial verwirft Lister vollständig, da sie in der Privatpraxis kaum durchzuführen sei und nach der Durchtränkung des Verbandes mit Blut oder Serum illusorisch werde. Das Material, welches Lister zum Verband derzeit fast ausschliesslich verwendet, ist Quecksilberzinkcyanidgaze. Da aber die Quecksilberzinkcyanidcomposition nur dem Wachsthum der Mikroorganismen entgegenwirkt, dieselben aber nicht abtödtet, so befeuchtet Lister die Gaze mit 5 %iger Carbolsäurelösung, welche die Vernichtung der Keime bewirkt, bald abfliesst und dann die Wunde nur mit dem reizlosen Quecksilberzinkcyanid in Berührung lässt. Um das leichte Verstäuben des in der Gaze enthaltenen Quecksilberzinkcyanids zu verhüten, wird ein Zusatz von Rosolsäure vorgeschlagen. Auf der Gaze selbst ist das Salz nach einer früheren Veröffentlichung mit Stärke (wahrscheinlich Stärkekleister) fixirt. Auch könne aus dem gefärbten Doppelsalz durch Hinzufügen von 5 %iger Carbolsäure ein Brei bereitet werden, welcher mit einem Pinsel auf die Wunde aufzutragen ist. Ueber die Zusammensetzung des Quecksilberzinkcyanids hat Lister früher mitgetheilt, dass dasselbe durch Mischen einer Lösung von Quecksilbercyanid-Cyankalium mit einem löslichen Zinksalz (Zinksulfat) bereitet werde. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber in 3000 Th. Blutserum. Da gewisse Schwierigkeiten entstanden, das Präparat von gleichbleibender Zusammensetzung zu erhalten, so ist später von Dunstan eine Untersuchung vorgenommen worden, welche zu dem Resultate führte, dass das von Lister verwendete Präparat 17,7 % Quecksilbercyanid enthielt, wovon 2,86 % durch kaltes Wasser ausgewaschen werden konnten, während der Rest in einer in Wasser unlöslichen Form vorhanden war. Die Existenz eines einheitlichen Quecksilberzinkcyanids ist nach diesen und weiteren Untersuchungen Dunstan's ausgeschlossen, und es wurde schon früher hervor-

1) Therap. Monatshefte 1893, No. 5.

gehoben, dass das Mittel im Wesentlichen aus Zinkcyanid bestehe, welches mechanisch Quecksilbercyanid eingeschlossen enthalte.

Zur *Controle, ob das zu Operationen verwendete Verband- und Tupfermaterial wirklich der Sterilisirung durch Hitze unterzogen worden ist*, empfiehlt Hochenegg [1]) einen von Mauthner angegebenen, für Wunden indifferenten Farbstoft von gelbbrauner Farbe, die beim Erhitzen auf 100° und darüber intensiv roth wird. Dieser Farbstoff besteht aus: Liquor Aluminii acetici 150,0, Aquae 150,0, Alizarinpaste (20 %) 5,0. Signa: Vor dem Gebrauch umzuschütteln. Die zugeschnittenen und aufgerollten Verbandstoffe werden an einer Seite mit der braunen Farbe bestrichen; werden die Stoffe nun vorschriftsmässig sterilisirt (bei Temperaturen unter 100° findet die Umwandlung der braunen Farbe in Roth nicht statt), so werden die Anfangs braunen Flecke intensiv roth gefärbt.

Aseptische Verbandstoffe. Die Erhitzung im strömenden Wasserdampfe bei 100° C. genügt bekanntlich nicht, um im Innern eines Packets Verbandstoff sämmtliche Keime abzutödten. Es sind deshalb in den letzten Jahren verschiedene Sterilisirapparate für höhere Temperaturen construirt worden, welche die Anwendung höherer Temperaturen bis 110° gestatten; nach Ansicht eines Genfer Klinikers ist indessen eine Sterilisationstemperatur von 135° erforderlich, welcher nach Mittheilung von C. Bührer [2]) bisher eine einzige und zwar Genfer Fabrik Rechnung trägt. Die Verbandstoffe werden in derselben in einem Autoclaven, System Chamberlain, bei 135° sterilisirt und hinterher im Gasofen getrocknet. Die Packete der Verbandstoffe sind dabei mit Pergamentpapier umhüllt, welches beim Sterilisiren braun und brüchig wird, also die Kennzeichen des rationellen Verfahrens an sich trägt; sofort nach dem Herausnehmen aus dem Apparate wird unter den strengsten Cautelen eine zweite Hülle um die erste gelegt und hiermit das Verfahren beendet. — Ein weiterer Fortschritt kann in dem Verfahren derselben Genfer Verbandstofffabrik erblickt werden, das gesammte für einen Verband nöthige Material an Gaze, Watten und Binden etc. in der gleichen Umhüllung zu sterilisiren und dann zu verpacken. Wie Bührer mittheilt, verwendet die Fabrik vier Normalverbände No. 0 für Augen, Finger, Zehen, No. 1 für Gesicht, Hand, Fuss oder Vorderarm, No. 2 für Kopf, Hals, Arm, Knie, Unterschenkel, No. 3 für Brust, Unterleib, Oberschenkel etc.

Ueber *antiseptisches und aseptisches Verbandmaterial* veröffentlichte H. Salzmann [3]) einen interessanten Aufsatz.

Sterilisirung von imprägnirten Verbandstoffen. D. R.-P. 71404 für August Mylius in Berlin. Um bei der Anwendung von strömendem Wasserdampf zum Sterilisiren von Verbandstoffen, die mit Jodoform, Salicylsäure und anderen antiseptischen Stoffen im-

1) Deutsch. Med. Ztg. 1893, 547. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, No. 42. 3) Pharm. Centralh. 1893, 415.

prägnirt sind, eine Verflüchtigung oder Zersetzung dieser Stoffe durch den Wasserdampf zu verhindern, werden solche Stoffe während oder nach der Imprägnirung mit Oelen, Fetten, Glycerin u. dgl. getränkt, welche das Sterilisirmittel umhüllen.

G. Müller[1]) verwendet zur *Prüfung von Verbandstoffen auf ihre Aufsaugungsfähigkeit* nicht Wasser, sondern Blutserum oder defibrinirtes Blut, da nur auf diese Weise ein der Wirklichkeit entsprechendes Resultat zu erlangen sein wird. Müller verfuhr in der Weise, dass 10 g des betreffenden Verbandstoffes — so locker, dass die Aufquellung desselben ungehindert vor sich gehen konnte, in Weichgazesäckchen gepackt — 20 Minuten lang in Blutserum oder defibrinirtes Blut getaucht, hierauf 5 Stunden lang in kühlem Raume zum Abtropfen aufgehangen und nach dieser Zeit gewogen wurden. Die (nach Abzug der von der Weichgazehülle aufgesogenen Flüssigkeitsmengen) erhaltenen Zahlen finden sich in nachfolgender Tabelle in runden Summen angegeben:

Es wurde aufgesogen von	an Blutserum in runder Summe des Gewichts	an defibrinirtem Blut in runder Summe des Gewichts
Moospappe	das 15-fache	das 12-fache
Verbandmoos.	„ — „	„ 17 „
Cellulosewollwatte	„ — „	„ 15 „
Baumwolle	„ 10,5 „	„ 13 „
Holzfilz	„ 10,5 „	„ 12,5 „
Holzwollwatte	„ 10 „	„ 14 „
Cellulosewolle (Roennefahrt)	„ — „	„ 13 „
Holzwolle (Walcher) . . .	„ 10 „	„ 12 „
Tillmann'scher Wolle . .	„ 8,5 „	„ 11 „
Penghawar-Djambi-Watte .	„ 8 „	„ 10 „
Holzcharpie	„ 8 „	„ 6 „
Verbandgaze (Mull) . . .	„ 6,5 „	„ 5 „
Gewöhnlicher Watte . . .	„ 5 „	„ — „
Torfwolle	„ 5 „	„ 4,5 „
Jute	„ 5 „	„ 4,5 „
Charpie	„ 4,5 „	„ — „

Zur *Prüfung des Aufsaugungsvermögens der Verbandstoffe* hat G. Morpurgo[2]) eine kleine Vorrichtung ersonnen, welche aus einem 25 cm langen, 5 cm weiten, in einem Stativ zu befestigenden, unten verjüngten und mit einem Drahtnetz abschliessenden Messingrohr besteht. Ein entsprechend grosser mit Strichmarke versehener Glascylinder wird bis zur Marke mit 10 %iger mit etwas Kaliumdichromat gefärbter Kochsalzlösung gefüllt, hierauf ein abgewogenes Quantum (etwa 2 g) des zu prüfenden Verbandstoffes in das Messingrohr gebracht und letzteres nun langsam in die Salzlösung eingetaucht. Ist der Verbandstoff nach etwa 1 Mi-

1) Bericht über das Veterinärwesen im Königreiche Sachsen für 1891, . 183. 2) Pharm. Post 1893, 317.

nute gänzlich durchtränkt, was nöthigen Falls durch gelindes Drücken mit einem in das Messingrohr passenden Stempel befördert wird, so hebt man das Messingrohr aus der Flüssigkeit und lässt so lange abtropfen, bis, ohne den Cylinder zu schütteln, nichts mehr abläuft. Hierauf lässt man aus einer graduirten Bürette wieder Kochsalzlösung in den Glascylinder fliessen, bis der ursprüngliche Flüssigkeitsstand erreicht ist. So erfährt man, wie viel Flüssigkeit der Verbandstoff aufgesaugt hat. Die Resultate, welche Morpurgo bei Anwendung von je 2 g des Materials erhielt, sind folgende: Es hielten zurück

entfettete Watte	53—56 cc
Jute	23 „
Holzwatte . .	34 „
Filtrirpapier . .	8—10 „
trockener Torf .	9—10 „
Gaze	21—27 „

Herstellung von Verbandstoffen aus chemisch reiner Cellulosewolle. D. R.-P. 67199 für Paul Roennefahrt in Dresden. Chemisch reine Cellulosewolle wird durch Erhitzen gekräuselt und zu einem selbständigen Netz verarbeitet. Alsdann wird dem letzteren ein besonders hergestelltes Netz aus chemisch reiner Baumwolle und Leinen (Flachswerg) zugeführt. Beide Netze werden schliesslich zu einem Wattevliess vereinigt. Dieser Verbandstoff zeichnet sich nach Angabe des Erfinders gegenüber den bekannten, aus Holzschliff- oder Cellulosewolle hergestellten Verbandstoffen durch seine grössere Billigkeit und Aufsaugungsfähigkeit aus.

Als praktische Form für die Verwendung von Torfmoos empfiehlt Aubry [1]) die von ihm dargestellte *Mooswatte*, welche von Kronacher in die Praxis eingeführt worden ist. Das Aufsaugungsvermögen der Mooswatte ist sehr gross, es beträgt ungefähr das zwanzigfache seines eigenen Gewichts; dabei quillt die Mooswatte auf und ist somit noch immer äusserst locker im Gegensatz zur reinen Verbandwatte und zu Holzwollwatte, welche durch das Aufsaugen von Flüssigkeit zusammengehen. Ein weiterer Vorzug der Mooswatte ist der, dass sie übelriechende Wunden geruchlos macht.

Ueber *Moospappe als chirurgisches Verbandmaterial* hielt Campbell [2]) einen Vortrag in der medicinischen Gesellschaft zu Manchester am 2. December 1891.

Zur *Darstellung antiseptischer Gaze* benutzt F. Gay [3]) Benzin als Vehikel und eine Mischung von Vaselinöl und Resina Elemi als Appretur. Zu Jodoformgaze muss übrigens dem Benzin ziemlich viel, zu Carbolgaze eine ganz geringe Menge Aether hinzugesetzt werden. Folgende Vorschriften werden von Gay angegeben:

---

1) Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1893, 267. 2) Auszug in Pharm. Centralh. 1893, 534. 3) Montpellier Méd. 1892, No. 31.

Carbolgaze. Benzin von 0,690—0,700 spec. Gew. 360 cc, Aether 40 cc, Vaselinum liq. 5 cc, Elemi 2 g, Acid. carbol. crist. 20 g, für 5 m leichte hygroskopische Gaze (80 cm breit). Man mischt Benzin, Aether und Vaselinöl und löst dann das Elemi und hierauf die Carbolsäure und lässt die ganze Lösung von dem Stück Gaze absorbiren, breitet sie bis zum Trocknen aus und faltet sie in Pergamentpapier. Der Titer ist 4 g per Meter, kann aber beliebig durch Vermehrung bezw. Verminderung der Carbolsäure geändert werden. Die benutzte Gaze hat im Quadratcentimeter 8—11 Fäden. Wendet man starke Gaze mit 11—13 Fäden im Quadratcentimeter an, so hat man 450 cc Benzin, 50 Aether, 6 Vaselinöl und 2,50 g Elemi zu nehmen. In derselben Weise sind zu präpariren die Gazen mit Salicylsäure, Salol, Cresol, Naphtol, Thymol, Aristol, Resorcin, Jodol, Phenolum camphoratum und Sublimat, doch muss Sublimat erst in Aether gelöst, dann Benzin und schliesslich Vaselinöl und Aether zugesetzt werden. — Jodoformgaze. Benzin 600 cc, Aether 400 cc, Vaselin liquid. 8 cc, Elemi 4 g, Jodoform 50 g zu 10 m leichter Gaze. Man mischt zunächst Aether, Benzin und Vaselinöl. löst das Harz und später das Jodoform, zweckmässig unter Zusatz von 5 Tropfen Ammoniak, um die Färbung der Flüssigkeit durch Zersetzung des Jodoforms zu verhindern. Bei starker Gaze werden 700 cc Benzin, 500 cc Aether, 10 cc Vaselin und 5 g Elemi genommen. Die Flüssigkeit muss vollständig von der Gaze aufgenommen werden und letztere, noch ehe sie ganz trocken geworden ist, zusammengelegt werden, um Verluste an Jodoform zu vermeiden. Die noch rückständigen Lösungsmittel (Aether und Benzin) verflüchtigen sich allmählich durch die Verpackung hindurch. Trotzdem nimmt Gay einen Verlust von 10 bis 15 % Jodoform als unvermeidlich an, und er schlägt vor, um Jodoformgaze von richtigem Gehalt zu bekommen, 10—15 % Jodoform mehr zu verwenden. In gleicher Weise werden Gazen hergestellt aus Bismutum subnitricum, Bismutum salicylicum, Cyanatum Zinci et Hydrargyri, Zincum sulfurosum, Zincum oxydatum u. s. w., doch müssen sie höchst fein gepulvert und die Vaselinölmenge auf 10 cc erhöht werden. — Für Dermatolgaze empfiehlt Gay Benzin 800 cc, Aether 400 cc, Vaselin liq. 25 cc, Elemi 5 g, Dermatol 50 g auf 10 m Gaze.

Zur *Bereitung antiseptischer Gazen* (Salicylgaze, Carbolgaze, Jodoformgaze, Sublimatgaze, Alembrothgaze, β-Naphtol-, Benzoësäure-, Borsäure-, Thymol- und Eucalyptolgaze) hat W. Williams[1]) eine Anleitung gegeben.

Zur *Prüfung von Carbol-Verbandstoffen,* in denen das Phenol ohne Bindemittel enthalten ist, empfiehlt H. Boldingh[2]) die Titration nach der Koppeschar'schen Methode, wobei man $^1/_{10}$ norm. Bromat-Bromidlösung verwenden kann, welche im cc 8 mg Brom enthält. Zur Prüfung werden 5 g Phenolwatte mit 250 cc Wasser durch Deplaciren erschöpft. Zu 25 cc Flüssigkeit von der 10 %igen oder 50 cc von der 5 %igen Phenolwatte fügt man darauf in einem Stöpselglase einige cc starker Salzsäure und darauf aus einer Bürette die Bromlösung bis zur schwachen Gelbfärbung. Der Ueberschuss an Brom wird nach Zufügung von Jodkaliumlösung mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfat zurücktitrirt. 1 cc $^1/_{10}$ Bromatlösung entspricht 1,56 mg Phenol. — Bei der Bestimmung von Phenol in Gaze, bei welcher als Bindemittel Fette, Paraffine, Cetaceum u. dgl. gebraucht werden, kann das Ausziehen nicht durch Deplaciren geschehen. Am zweckmässigsten übergiesst man hier 5 g der

1) Pharm. Record 1893, No. 14; die Vorschriften zur Darstellung der Gazen sind in Pharm. Ztg. 1893, 445 ausführlich wiedergegeben. 2) Pharm. Weekbl. voor Nederl. 1893, No. 28.

feingeschnittenen Gaze in einem Kolben mit 250 g Wasser und erwärmt bis 50 oder 60°, wobei das Bindemittel schmilzt. Nach dem Schliessen mit einem Kork kann nun das Phenol dem Verbandstoffe durch das Wasser mittels Schüttelns entzogen werden. Es ist hierbei zu bemerken, dass nach der Vorschrift von Lister für Phenolgaze die Quantität des Bindemittels dem Gewicht der Gaze gleich ist. Der angegebene Procentgehalt beträgt daher das Doppelte des thatsächlichen. — Endlich erwähnt Boldingh noch die bekannte Thatsache, dass der Verschluss der Carbolgazepackete eine Verdunstung der Carbolsäure nicht hindert, wogegen in Staniol gewickelte Carbolgaze noch nach einem halben Jahre Liegens ihren vorschriftsmässigen Gehalt an Phenol zeigten.

Drei der gebräuchlichsten Methoden zur *Jodoformbestimmung in Verbandstoffen* hat François[1]) einer kritischen Prüfung unterzogen. 1. Die Huss'sche Methode (s. Apoth. Ztg. 1891, 31), welche auf der leichten Zersetzbarkeit des Jodoforms durch Zinkstaub, unter Bildung von Zinkjodid beruht. Man erwärmt die zu prüfende Jodoformgaze mit Zinkstaub in einer Röhre, laugt das gebildete Zinkjodid mit Wasser aus, fällt das Zink durch Natriumcarbonat und titrirt das Jod nach irgend einer Methode. — Dieses Verfahren leidet nach Ansicht des Verfassers an seiner Umständlichkeit. Bei den vielen Operationen sind Verluste unausbleiblich. — 2. Eine andere Methode beruht auf der Zersetzung des Jodoforms durch Aetzkali (s. ebenda 1892, 444), unter Bildung von Kaliumformiat und Jodkalium, welches letztere man nach der Methode von Personne (mit Normal-Quecksilberchloridlösung) oder als Jodsilber bestimmt. Das Jodoform wird gewöhnlich auf der Gaze durch kalte alkoholische Kalilösung zersetzt, worauf der Alkohol verjagt, das Kali durch Essigsäure neutralisirt und das Jod titrirt wird. — Controlversuche des Verfassers zeigten indessen, dass beim Titriren mit Quecksilberchlorid nur $^4/_5$ des angewendeten Jodoforms wiedergefunden werden, was einem Verluste von 20 % entspricht; bei der Bestimmung als Jodsilber entstanden 13 % Verlust, welcher auf der Verflüchtigung organischer Jodverbindungen bei Verjagung des Alkohols beruht. — 3. Das Gresshoff'sche Verfahren (ebenda). Dasselbe beruht auf der Zersetzung des Jodoforms durch Silbernitrat bei niedriger Temperatur nach der Gleichung: $CHJ_3 + 3\,AgNO_3 + H_2O = 3\,AgJ + 3\,HNO_3 + CO$. Dieses Verfahren ist einfach, schnell und lieferte Verfasser die besten Resultate, besonders bei folgender vom Verfasser angewendeter Modification: Die ganze Operation wird in einem dunklen Raume vorgenommen. Man zerschneidet die zu prüfende Gaze vorsichtig zunächst in grössere Stücke, wägt 20 g davon ab, welche dann auf Glanzpapier möglichst fein zerschnitten werden, und bringt sie in einen aus einem Glasrohre von 2 cm Durchmesser und 25 cm Länge bestehenden Deplacirapparat, welcher unten ausgezogen ist und hier ein durch Quetsch-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, No. 8.

hahn verschliessbares Kautschuckröhrchen trägt. Man erschöpft nun die Gaze durch Aether in kleinen Portionen, der Auszug wird in einem 100 cc fassenden Kolben gesammelt, mit Aether auf 100 cc aufgefüllt und umgeschüttelt. 10 cc dieser Lösung giebt man in ein genau gewogenes, konisches verschliessbares Gefäss aus böhm. Glase und bringt dem Aether mittels eines Luftstromes zur Verdunstung, worauf das Jodoform mit fett- oder harzartigen, aus der Gaze herrührenden Körpern vermischt, zurückbleibt. Man erneuert den Luftstrom bis zum constanten Gewicht, welches mit 10 multiplicirt das Gewicht des Jodoforms und der Fettsubstanz in 20 g Gaze angiebt. Das getrocknete Jodoform übergiesst man mit 10 cc einer 20 %igen Silbernitratlösung und erwärmt unter ganz allmählich ansteigender Temperatur im Wasserbade, wobei das gesammte Jod an Silber gebunden wird. Man füllt darauf das Gefäss mit Wasser an, lässt 12 Stunden absetzen, sammelt das Jodsilber auf einem Filter und trocknet bei 100°. Durch Auswaschen des Filters mit Aether werden die harzigen Substanzen entfernt. Man kann sie bestimmen, indem man den Aether sammelt, verdunsten lässt etc. Das Gewicht des Jodsilbers mit 0,559 und mit 10 multiplicirt, giebt das Gewicht des in der angewendeten Probe enthaltenen Jodoforms an. Bei Anwendung von 1 g Jodoform wurden in Controlversuchen mit Hülfe dieses Verfahrens wiedergefunden: a) in Anwesenheit von Gaze 0,995 g, b) bei Anwesenheit von Gaze und Ricinusöl 0,985 g; ein recht befriedigendes Resultat.

Fr. Gay[1]) hat eine Modification der Methode der *Bestimmung des Jodoformgehalts in Verbandstoffen,* welche auf der Zersetzung des Jodoforms durch Kalilauge beruht, veröffentlicht. Nach diesem Verfahren sollen Verluste, welche bei der gewöhnlichen Art und Weise der Anwendung dieser Methode entstehen, vermieden werden. Gay schlägt vor, ein ganzes Stück (1 m) oder mindestens ½ m Jodoformgaze in Arbeit zu nehmen. Dasselbe wird aufgerollt, in den Soxhlet'schen Extractionsapparat gebracht und mit soviel Alkohol übergossen, dass es davon bedeckt ist. Der Apparat ist mit Rückflusskühler versehen und in einen Glaskolben eingefügt. Letzterer enthält eine alkoholische Lösung von so viel Kalilauge als Jodoform in der zu untersuchenden Gaze sein soll, so dass die Kalilauge stets im Ueberschuss ist. Da 1 m Gaze zwischen 35 und 40 g wiegt, so würden bei einem Jodoformgehalt von 10 % ungefähr 4 g Kaliumhydroxyd erforderlich sein. Wenn der Apparat beschickt ist, wird er auf ein Dampfbad gebracht und dieses geheizt. Durch den tropfenweise hinzutretenden Alkohol wird die Jodoformgaze vollständig ausgelaugt, während die in kleinen Partien zu einem Ueberschuss von Alkali gebrachte Jodoformlösung bei der erhöhten Temperatur alsbald zersetzt wird. Die alkoholische Flüssigkeit sowie die Waschwässer der verschiedenen Theile des Apparates werden gesammelt und im

1) Rép. de Pharm. durch Pharm. Ztg. 1893, 550.

Messkolben mit Wasser auf 250 cc gebracht. Hierauf entnimmt man davon 10 cc und titrirt dieselben mit Normal-Silbernitratlösung. Probeversuche mit einer bestimmten Jodoformmenge des Handels ergaben einen Verlust von 7,35 %, der sich jedoch auf 3,5 % verringerte, nachdem das Jodoform über Schwefelsäure getrocknet war. Die ganze Bestimmung ist in weniger als drei Stunden ausgeführt.

H. Boldingh [1]) modificirt die von ihm angegebene Methode zur *Jodoformbestimmung* (s. Jahresber. 1892, 319), welche auf der Verseifung des Jodoforms mit alkohol. Kalilauge nach der Gleichung $CHJ_3 + 4KOH = HCOOK + 2H_2O + 3KJ$ beruht, wie folgt: 4 g der 5- oder 10 %ig. oder 2 g der 20-, 30- oder 50 %ig. Jodoformgaze oder Jodoformwatte werden in einem 100 cc fassenden Kölbchen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mit 50 cc Alkohol und 10 cc 50 %iger Kalilauge gekocht, worauf der Kolben mit destillirtem Wasser aufgefüllt und die Flüssigkeit durch Ab- und Zugiessen gut gemischt wird. Es werden nun 25 cc abgehoben, mit Salpetersäure angesäuert, 10 oder 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung zugefügt, alsdann Eisenammoniakalaun und mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanauflösung zurücktitrirt. 1 cc $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung entspricht 13,13 g Jodoform. Enthält die Kalilauge Chloride, so können diese durch Zufügen einiger Tropfen Silbernitratlösung entfernt werden; der Ueberschuss an Silber wird dabei als Hydroxyd gefällt. Unter 10 %iger Jodoformgaze versteht Verfasser 100 Gaze + 10 Jodoform + Bindemittel (Fett, Oel, Harz u. dergl.)

Sublimatverbandstoffe. Nach einer Veröffentlichung Vignon's in den Comptes rendus [2]) wirken Baumwolle und Sublimatlösung chemisch auf einander, indem Baumwolle „wie eine schwache Säure" in Wirksamkeit tritt, deren Reactionsfähigkeit mit der Zunahme der sich während des Bleichprocesses bildenden Oxycellulose gesteigert wird. Diese Substanz soll verdünnten Sublimatlösungen Quecksilber entziehen, indem sie sich mit dem Quecksilberoxyd verbindet, während die freigewordene Salzsäure als solche vom Verbandstoffe aufgenommen wird.

Hierzu bemerkt A. Voswinkel [3]): Die Baumwolle trägt niemals einen schwach sauren Charakter, sondern vielmehr einen schwach alkalischen, einen Punct, welcher besonders in der Färberei berücksichtigt werden muss. Link und Voswinkel (s. Jahresber. 1891, 268) haben nachgewiesen, dass reine Cellulose selbst bei längerem Kochen mit Sublimatlösung ohne jeden reducirenden Einfluss auf die letztere ist. Als reine Cellulose kamen hier sowohl mit Alkali gereinigte Baumwolle wie schwedisches Filtrirpapier in Frage, mithin Kohlehydrate, welche beide zuvor einen Bleichungsprocess durchgemacht hatten, demgemäss nach den Erfahrungen von Vignon einen Gehalt an Oxycellulose hätten enthalten müssen. Nach dem Gesagten kann also die Gegenwart von Oxycellulose,

---

1) Pharm. Weekbl. voor Nederl. 1893, No. 24. 2) Durch Pharm. Ztg. 1893, 277. 3) Pharm. Ztg. 1893, 299.

deren Existenz Voswinkel nebenbei bemerkt unter den gegebenen Verhältnissen sehr in Zweifel zieht, nicht für die Reduction bezüglich Zersetzung des Sublimates in Frage kommen. Der Grund für die Umsetzung des Quecksilberchlorides ist fast ausschliesslich auf einen Xylangehalt der Watte zurückzuführen.

Benzoë-Thonerde-Watte empfiehlt C. Morpurgo [1]) als blutstillendes Mittel an Stelle der Eisenchloridwatte. Man kocht Aluminiumacetlösung mit Benzoëharz und tränkt mit der siedendheissen colirten Flüssigkeit die Watte. Die Benzoë-Thonerde-Watte enthält fein vertheiltes Benzoëharz, welches die zusammenziehende Wirkung der Thonerde und der Benzoësäure auf die Wunden unterstützt.

(Das Kochen von Thonerdeacetatlösung erscheint bei der bekannten Zersetzlichkeit derselben in der Wärme bedenklich. Red. der Pharm. Centralh. 1893, 480).

Ein Verfahren zur *Herstellung von Gypswatte* wurde Gottlieb Paul Schmidt in Osterode am Harz unter No. 65686 patentirt. Er verarbeitet Verbandbaumwolle zu dünnen Streifen, welche unter inniger Einlagerung von Verbandgyps übereinander geschichtet und mit geleimter Watte umgeben werden. Der aus dieser Watte gebildete Gypsverband ist reinlicher als der frühere, weil der Gyps nicht herausfallen kann; ausserdem lässt er sich jederzeit leicht abnehmen.

1) Pharm. Post 1893, 357.

IV. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Theil.

Die chemische und mikroskopische Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel ist im Jahre 1893 wiederum durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen gefördert worden. Viele diesbezügliche praktische Erfahrungen, auf welche im speciellen Theile nicht immer eingegangen werden konnte, sind niedergelegt in den Berichten über die Thätigkeit der öffentlichen Untersuchungsanstalten. Von diesen sind besonders zu erwähnen:

Uebersicht der im Jahre 1890, 1891 und 1892 im chemischen Staatslaboratorium zu Bremen ausgeführten hauptsächlichsten Untersuchungen; erstattet von L. Janke.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1892 bis 31. März 1893; von B. Fischer; unter Mitwirkung von A. Sartori, G. Runschke, F. Butter und M. Scholtz.

Bericht über die in den Jahren 1890, 1891 und 1892 in der agriculturchemischen Versuchsstation in Marburg ausgeführten Untersuchungen von Lebens- und Genussmitteln; von Th. Dieterich.

Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Nürnberg während des Jahres 1892; von H. Kämmerer.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Kaiserlichen Polizeidirection zu Strassburg in der Zeit vom 1. Januar 1892 bis 1. Januar 1893; von Carl Amthor.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Rheinhessen in der Zeit vom 1. April 1889 bis 31. März 1892; erstattet von J. Mayrhofer.

Bericht des Cantons-Chemikers in Bern für das Jahr 1892; von Schaffer.[1])

Bericht über die chemisch-mikroskopische Untersuchungsstation der Landeshauptstadt Graz im Jahre 1892.[2])

Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genussmittel des Allgemeinen österreichischen Apo-

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 46. 2) ebenda, 27.

theker-Vereins und des Wiener Apotheker-Hauptgremiums für die Zeit vom 1. September 1892 bis 31. August 1893; von M. Mansfeld. [1])

Ausserdem sei an dieser Stelle auf die folgenden Abhandlungen verwiesen:

Lebens- und Genussmittel- sowie Gebrauchsgegenstände-Controle in Mähren; von A. Gawalowski. [2])

Fälschungen in Belgien. Aus dem Berichte des städtischen Untersuchungsamtes Brüssel. [3])

Fälschungen in Belgien; von J. v. d. Berghe. [4])

Fälschungen in Belgien. Aus dem Bericht über Veränderungen und Verfälschungen von Nahrungsmitteln; von M. J. Delaite. [5])

Fälschungen in Belgien. Aus dem Bericht des Staatslaboratoriums in Lüttich; von de Molinari. [6])

Fälschungen in Belgien. Aus dem Jahresbericht des Untersuchungsamtes von M. de Molinari. [7])

Fälschungen in Holland. Bericht aus dem Marinelaboratorium in Amsterdam (Oct. 90—92); von C. A. Lobry de Bruyn. [8])

Fälschungen in Holland. Bericht des Gesundheitsamtes zu Maastricht; von L. Schols und M. Schoepp. [9])

Fälschungen in Norwegen. Bericht des Untersuchungsamtes Christiania (1891 u. 1892); von L. Schmelck. [10])

Fälschungen in Oesterreich-Ungarn. Aus dem Geschäftsberichte des städtischen Laboratoriums in Wien (1887—1890); von E. Kammerer, G. Schmitt und A. Loeffler. [11])

Fälschungen in Serbien. Aus dem Jahresbericht für das Municipium Belgrad; von M. T. Lecco. [12])

Fälschungen in Spanien. Bericht des histochemischen Laboratoriums in Sevilla vom Jahre 1891; von Murga. [13])

Fälschungen in der Schweiz. Jahresbericht des Cantonchemikers von St. Gallen pro 1892; von G. Ambühl. [14])

Fälschungen in den Vereinigten Staaten. Aus dem Geschäftsberichte des Staates Massachusetts; von S. W. Abboth. [15])

Bericht über die Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie am 3. u. 4. August 1893 in Lindau.

---

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 375 u. 399. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 203, 228, 245, 265. 3) Rev. intern. des falsif. VI, 165, VII, 1. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 14. 5) Rev. intern. falsif. VII, 79. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 28. 7) Rev. intern. d. fals. VII, 37. 8) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 205. 9) Rev. intern. falsif. VII, 41. 10) ebenda VI, 101; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 134. 11) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 13 u. 26. 12) Rev. intern. falsif. 1893, 77. 13) ebenda VI, 97. 14) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 341. 15) Rev. intern. falsif. VI, 99, 130 u. 188.

Surrogate und Kunstproducte; Vortrag von Neumann-Wender.[1])

Ueber das *Färben von Nahrungs -und Genussmitteln (mit Theerfarben und Kupfersalzen)* hat A. Tschirch[2]) in einem Vortrage: *„Darf man Nahrungsmittel färben und womit?* berichtet.

Aus der *Praxis des Nahrungsmittel-Mikroskopikers;* Vortrag von T. F. Hanausek.[3])

Zum *qualitativen Nachweis von Formaldehyd (Formol)* empfiehlt A. Trillat[4]) folgende Methoden: Man giebt 0,5 cc Dimethylanilin in die zu prüfende Lösung und schüttelt kräftig, nachdem mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist. Die Verbindung zwischen Dimethylanilin und Formaldehyd erfolgt leicht, wenn man $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erwärmt. Sodann macht man mit Aetznatron alkalisch, erhitzt zum Sieden, bis der Geruch des Dimethylanilins völlig verschwunden ist, und filtrirt durch ein kleines Filter. Nach dem Waschen breitet man das Filter in einer Porzellanschale aus, befeuchtet es mit Essigsäure und bringt sehr wenig fein gepulvertes Bleisuperoxyd darauf. Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Formaldehyd an. — Oder man mischt in einer Probirröhre 20 cc einer Anilinlösung (3 g auf ein Liter Wasser) mit 20 cc der zu prüfenden neutralisirten Flüssigkeit. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht nach einigen Stunden eine weisse Wolke. Diese Reaction ist sehr empfindlich, sie gestattet den Nachweis des Formaldehyds in einer Lösung 1 : 20000, in welchem Falle die Trübung aber erst nach mehreren Tagen entsteht. Die Reaction ist auch dem Acetaldehyd eigen. Zum *Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln* werden flüssige Producte, nachdem sie entfärbt und filtrirt sind, nach einer der obigen Methoden geprüft. Feste Producte behandelt man mit warmem Wasser, um das Trioxymethylen zu lösen, welches durch Polymerisation des Formaldehyds entstehen kann. Die mikroskopische Prüfung kann hier gute Dienste leisten. Häufig ist der Nachweis des Formaldehyds in Nahrungsmitteln unmöglich, weil derselbe mit gewissen organischen Stoffen Verbindungen eingeht, aus denen man ihn nicht abscheiden kann. — Nach einem in Vorschlag gebrachten Verfahren zur *quantitativen Bestimmung* des Formaldehyds soll man die zur Umwandlung des Formaldehyds in Hexamethylenamin erforderliche Menge Ammoniak bestimmen, indem man zu der Lösung eine bekannte Menge Ammoniak giebt und dann den Ueberschuss an letzterem mit Schwefelsäure titrirt. Dieses Verfahren ist mangelhaft, weil die käuflichen Formollösungen stets etwas sauer sind und weil das Hexamethylenamin alkalische Reaction hat. Um diese Fehler zu vermeiden, bestimmt Verf. zuvor die Acidität einer bekannten Menge der Lösung mittels

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 73. 2) Deutsch. Chem. Ztg. 1893, 282; Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, 524. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, 50 u. 75. 4) Compt. rend. 1893, 891; Chem. Ztg. 1893, Rep. 184.

Normal-Natron und Phenolphtaleïn als Indicator. Sodann giebt er in einen Kolben 10 cc der zu titrirenden Lösung, verdünnt mit Wasser und fügt eine bestimmte Menge eingestellte Ammoniaklösung hinzu, bis der Geruch deutlich ammoniakalisch ist. Hierauf treibt man den Ueberschuss an Ammoniak mittels Wasserdampf aus, fängt ihn im Wasser auf und bestimmt ihn mittels eingestellter Schwefelsäure. Die Menge des gebundenen Ammoniaks wird erhalten, indem man von der gesammten zugefügten Menge den ermittelten Ueberschuss abzieht und der ursprünglichen Acidität der Lösung Rechnung trägt. Der Formaldehydgehalt wird nach folgender Gleichung berechnet: $6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$. Bei diesem Verfahren wird ein kleiner Theil des Hexamethylenamins bei der Destillation mit fortgeführt. — Eine andere Methode ist folgende: In eine Lösung von 3 g Anilin in 1 Liter Wasser lässt man unter gutem Rühren tropfenweise 1 bis 4 cc (je nach der erwarteten Concentration) der zu prüfenden Lösung fliessen. Es entsteht eine weisse Wolke, welche man nach mehrfachem Schütteln sich vollständig ausscheiden lässt. Nach 48 Stunden filtrirt man, nachdem man sich überzeugt hat, dass das Filtrat einen Ueberschuss an Anilin enthält, durch ein tarirtes Filter, trocknet bei 40° und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Die Menge des Formaldehyds berechnet sich nach der Gleichung $C_6H_5NH_2 + CH_2O = C_6H_5N = CH_2 + H_2O$. Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so erhält man durchaus vergleichbare Resultate, wenn auch die Analyse des Anhydroformaldehydanilins Zahlen lieferte, welche nicht völlig der Formel entsprachen.

Ueber den *Nachweis von Saccharin, Dulcin (Sucrol) in Nahrungsmitteln* s. unter Bier.

B. Specieller Theil.

Milch.

Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus. Capitel VIa. *Milch.* Anhang: *Rahm, Magermilch, Buttermilch u. Molke;* von E. Meissl.[1])

L. Vaudin[2]) stellte Untersuchungen über die *Reaction* frisch gemolkener Milch von verschiedenen Säugethieren unter verschiedenen Bedingungen an.

Die *Frage, ob man das specifische Gewicht einer Milch, welche geronnen ist, genau bestimmen kann*, wird von M. Weibull[3]) bejaht. An mehreren ausgeführten Beleganalysen zeigt der Verf. die Genauigkeit einer von ihm angegebenen Methode, da die ge-

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 484. Als Manuscript gedruckt. 2) Journ. de Pharm. et de Chimie 1893, XXVII, 385—390. 3) Chem. Ztg. 1893, 91.

fundenen und berechneten Resultate höchstens um 0,0003 abweichen.

Ueber die *Bedingungen, welche die Zahl und Grösse der Fettkügelchen in der Kuhmilch beeinflussen*, hat Woll [1]) Untersuchungen veröffentlicht.

Ueber die *Beschaffenheit der grossen und kleinen Fettkügelchen in der Milch.* E. Gutzeit [2]) hat nachgewiesen, dass mit der Grösse der Fettkügelchen eine verschiedene chemische oder physikalische Zusammensetzung nicht Hand in Hand geht.

Ueber die *Grösse und die Zahl der Fettkügelchen in der Milch von Kühen verschiedener Rassen* hat O. Schellenberger [3]) gearbeitet.

Amyloïd, ein neuer Bestandtheil von Milch und Molkereiproducten. Bei der mikroskopischen Untersuchung von Milch, Rahm, dem sogenannten Nichtfett der Butter, von Hart- und Weichkäsen der verschiedensten Art, ja sogar von chemisch reinem Caseïn, fand Fr. Jos. Herz [4]) Gebilde, die in Grösse, Form und Verhalten zu Jod eine auffallende Aehnlichkeit mit Stärke zeigten. Im Gegensatz zu dieser können sie mit Wasser, Alkohol oder Aether gekocht werden, ohne zu verkleistern oder sich wesentlich zu verändern. In der Wärme werden sie weich und schmierig wie Kleber oder Caseïn, werden von letzterem eingehüllt, ohne sich jedoch ganz mit ihm zu mischen, denn in dem durch Jod gelb gefärbten Caseïn sieht man die blau gefärbten Einlagerungen meistens scharf abgegrenzt. Die runden und eiförmigen Gebilde, welche die Form von pflanzlicher Stärke besitzen, haben einen Durchmesser von 10 bis 35 Mikromillimetern. — Zum Schluss macht Verfasser noch auf einen für Nahrungsmittelchemiker wichtigen Punct aufmerksam. Es ist verschiedentlich auf eine Fälschung von Milch, Käse, Butter-Nichtfett u. s. w. mit Stärkemehl in der Literatur hingewiesen worden. Das Vorkommen von Amyloïd in der Milch macht den mikroskopischen Nachweis von Stärkemehl mittels Jods illusorisch. Es wird nunmehr nur ein makrochemischer Nachweis von Stärke in Milch, Rahm, Butter und Käse zulässig sein. Wenn durch blosses Betupfen von Käse mit Jodlösung oder durch Zusatz von letzterer zu dem wässerigen Decoct von Käse, Butter-Nichtfett, Milch oder Molken keine deutliche Blaufärbung eintritt, so kann man nicht von Stärke reden, die in Form von Kleister doch noch in ganz geringen Mengen durch Jod makroskopisch zu erkennen ist, während die Amyloïdkörper überhaupt nicht verkleistern. Ob letztere in jeder Milch und immer vorkommen, ist eine Frage, die ihrer Entscheidung noch harrt.

Ueber die *Einwirkung des dem Fette beigegebenen phosphorsauren Kalkes auf den Aschengehalt der Milch* sind von J. Neumann [5]) Versuche angestellt.

---

1) Milchztg. 1893, 14. 2) ebenda, 27. 3) ebenda, 50.
4) Chem. Ztg. 1892, 1594. 5) Milchztg. 1893, 43.

Einfluss der Fütterung auf den Fettgehalt der Milch und auf die Beschaffenheit des Butterfettes. [1])

Ueber den *Einfluss der Ernährung der Kühe auf die chemische Zusammensetzung und den Schmelzpunct der Butter;* von Ad. Meyer. [2])

Einfluss der Ernährung der Kühe mittels Baumwollensamen auf die Zusammensetzung der Butter; von Lupton. [3])

Geht Brechweinstein in die Milch über? Nach Versuchen von Baum [4]) ist selbst bei einer Dosis Brechweinstein, die für eine Ziege oder ein Schaf längst die Grenzen der medicamentösen Behandlungen überschritten hat, der Genuss der Milch dieser Thiere für erwachsene Menschen ungefährlich. Er glaubt sogar, dass auch Kinder nicht dadurch geschädigt werden.

Schwefel in Kuhmilch. Sartori [5]) erhielt bei der Bestimmung des Fettgehaltes einer unter der Bezeichnung „Kindermilch" in den Handel gelangenden Milch einen Extractionsrückstand, welcher nicht mehr vollständig in Aether löslich war. Es blieb vielmehr eine Anzahl blassgelb gefärbter Krystalle zurück, die sich als Schwefel erwiesen, ihre Menge betrug 0,043 %. Da der Schwefelgehalt des Caseïns 0,8—1,1 % beträgt, der Caseïngehalt der Milch aber im Durchschnitte = 3,02 % ist, so berechnet sich daraus für die Milch ein Schwefelgehalt von 0,024—0,033 %, während derselbe bei dem beobachteten Maximalgehalte von 6,29 % Caseïn 0,050—0,069 % betragen würde. Ob indessen dieser Schwefelgehalt mit dem gefundenen freien im Zusammenhange steht, bleibt vorläufig dahingestellt. Bekannt ist übrigens auch die gelegentlich beobachtete Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas beim Kochen von Kuhmilch.

H. Droop-Richmond und K. Boseley [6]) fanden, dass durch *Erhitzen normaler Milch* der Gehalt an Milchzucker, wenn er durch das Polarimeter ermittelt wird, scheinbar um 0,5 und selbst um 1 % abnimmt. Bestimmt man dagegen den Milchzuckergehalt mit Fehling'scher Lösung, so erhält man vor und nach dem Erhitzen dieselben Zahlen. Es findet also nur eine Verminderung im Drehungsvermögen des Milchzuckers statt. Die Verf. glauben nicht, dass dies auf dem Vorhandensein eines Milchzuckers in der frischen Milch beruht, welcher Birotation zeigt, wie dieselbe für frisch in Wasser gelösten Milchzucker charakteristisch ist, vielmehr ist anzunehmen, dass beim Erhitzen des Milchzuckers eine geringe Zersetzung erfolgt unter Bildung caramelisirter Producte, welche gegen polarisirtes Licht inactiv sind.

Das von Alen (s. Jahresber. 1892) *zur Conservirung der für die chemische Analyse bestimmten Milchproben empfohlene Kaliumdichromat* bewährt sich nach R. Backhaus [7]) vortrefflich; Vollmilch,

1) Molkereiztg. 1893, 38. 2) Landwirthsch. Versuchsstat. 1892, 41, 11; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 21. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, 154. 4) Ber. über d. Veterinärwesen in Sachsen f. 1892, 156. 5) Chem. Ztg. 1893, 1070. 6) ebenda, 37. 7) Molkereiztg. 1893, 5.

Magermilch, Rahm auf diese Weise conservirt, hielten sich über zwei Monate, saure Buttermilch einen Monat.

J. Gärtner[1]) hat ebenfalls mit dem *Kaliumdichromat als Conservirungsmittel* gute Erfahrungen gemacht. Zweckmässig erachtet er die Probenahme eines grösseren Quantums Milch, ca. 100 bis 150 cc, um bei der Untersuchung auch Reserveproben zu haben.

Auch Fr. J. Herz[2]) hat bei seinen Versuchen recht befriedigende Resultate erhalten, aber auch die Unannehmlichkeit constatirt, dass die Aetherfettlösung (bei dem Soxhlet'schen Verfahren) trotz Seifenlösung und Handschleuder sich in den meisten Fällen recht schwierig abscheidet und lange Zeit trübe bleibt. Auch hatten die Proben nach längerem Aufbewahren einen etwas fauligen Geruch angenommen. Der Verfasser hat ferner an einigen Proben versucht, ob auch eine Berechnung der fettfreien Trockensubstanz bei der Chromatmilch möglich sei, und hat auch in diesem Falle brauchbare Resultate erhalten, hält aber die wenigen angestellten Versuche noch nicht für zureichend, um ein endgültiges Urtheil abzugeben.

Kaliumpermanganat als Conservirungsmittel für Milch zum Zwecke der Analyse wird von M. Weibull[3]) statt des Kaliumdichromats empfohlen. Nach dessen Analysen hält sich die damit versetzte Milch ziemlich lange und wurden nach 56 Tagen im Fettgehalt nur Abweichungen um 0,01 % constatirt.

Nach Versuchen von R. Krüger[4]) steht das Kaliumpermanganat als Conservirungsmittel dem Kaliumdichromat nach; nur dadurch, dass man in bestimmten, sich nach der Farbenänderung richtenden Zeiträumen neue Mengen des Salzes der Milchprobe zuführt, kann man es zu einer ähnlichen Wirkungsfähigkeit wie die durch Kaliumchromat bewirkte bringen. Von Einfluss auf die Genauigkeit der Fettbestimmungen ist Kaliumpermanganat nicht, dagegen beeinflusst es bei längerer Anwendung das Abscheiden der Aetherfettschicht beim Soxhlet'schen aräometrischen Verfahren.

Nach J. Neumann[5]) ist Kaliumdichromat (0,5 g auf 1 kg Milch) für die Molkereipraxis ein sehr geeignetes Conservirungsmittel. Eine hinreichende Conservirung wird auch mit 10 %iger Chromsäurelösung (1,5 cc auf 100 cc Milch) erzielt. Weniger zufriedenstellend fielen die Versuche mit Kaliumpermanganat aus. Ammoniumnitrat (0,25 g auf 60 cc Milch) ist ein für die Molkereipraxis brauchbares Conservirungsmittel, insofern es möglich ist, die conservirte Milch bei einer über 10° nicht hinausgehenden Temperatur stehen zu lassen. Ammoniak empfiehlt sich als Conservirungsmittel nicht.

Im milchwirthschaftlichen Institut Proskau angestellte Versuche ergaben, dass sich *Fluornatrium,* weniger Fluorkalium für den angegebenen Zweck ganz gut eignen; von ersterem genügt

---

1) Molkereiztg. 1893, 21. 2) Mitth. d. milchw. Vereins im Allgäu. IV, 5. 3) Molkereiztg. 1893, 24. 4) ebenda, 27 u. 28. 5) Milchztg. 1893, 28 u. 32.

schon 0,1 g, um 100 g Milch 3—5 Tage lang vor dem Gerinnen zu schützen, und wird auch durch diesen Zusatz die Genauigkeit der Fettbestimmung so gut wie gar nicht beeinflusst. [1])

Die *verschiedenen Milchuntersuchungsmethoden und ihre Verwendung für die Praxis* war Gegenstand eines Vortrages von Hittcher. [2])

Ueber die *Technik bei der Massenuntersuchung der Milch* machte Schrott-Fiechtl [3]) Mittheilungen.

Anhaltspuncte zur Unterscheidung von gefälschter und abnormaler Milch können nach H. Droop-Richmond [4]) die mikroskopische Untersuchung, sowie die Bestimmung der Eiweissstoffe geben. Das sicherste Mittel giebt die Bestimmung des Milchzuckers, welche am besten mittels des Polarimeters ausgeführt wird. Auch die Prüfung auf Wasser durch den Nachweis von Nitraten mit Diphenylamin (?!) wird empfohlen.

Neue Formeln für die genaue Berechnung von Milchfälschung hat Fr. J. Herz [5]) ausgearbeitet:

$$1.\quad w = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_1}$$

$$2.\quad v = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_2}$$

$$3.\quad \varphi = f_1 - f_2 + \frac{f_2\,(f_1 - f_2)}{100}$$

$$4.\quad \varphi = f_1 - \frac{\left[100 - \left(\frac{Mf_1 - 100f_2}{M}\right)\right] \cdot \left[f_1 - \left(\frac{Mf_1 - 100f_2}{M}\right)\right]}{100}$$

w = das in 100 Th. gewässerter Milch enthaltene zugesetzte Wasser. v = das zu 100 Th. reiner Milch zugesetzte Wasser. φ = das von 100 Th. reiner Milch durch Entrahmung hinweggenommene Fett. Formel 3 dient für einfache Entrahmung, Formel 4 für combinirte Fälschung, d. h. gleichzeitige Wässerung und Entrahmung.) r = die fettfreie Trockensubstanz der Milch. f = der Fettgehalt der Milch. M = 100 — w = die in 100 Th. gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglich ungewässerter Milch. $_1$ = die Stallprobenmilch, z. B. f_1 = der procentische Fettgehalt der Stallprobenmilch. $_2$ = die verdächtige Milch, z. B. r_2 = die procentische fettfreie Trockenmasse der zu begutachtenden Milch.

Y. Melander [6]) führt zur Darstellung der *täglichen Schwankungen im Fettgehalt der Milch* eine Reihe von an 43 Milchproductionsstellen ausgeführten Untersuchungen an, die 6 Tage hintereinander von ihm vorgenommen wurden. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, der Folgendes zu entnehmen ist: Der Fettgehalt steigt, wie bereits bekannt, im Allgemeinen gegen Ende des Melkens. Daraus folgert Melander, dass der Fettgehalt der Milch zunimmt, wenn die Kühe vollkommen und

1) Molkereiztg. 1893, 32. 2) Milchztg. 1893, 20. 3) ebenda, 38, 39 u. 40. 4) Chem. Ztg. 1893, 81. 5) ebenda, S. 1893. 6) Milchztg. 1893, 2.

rein ausgemolken werden, was wiederum durch folgende Beleganalysen eine Bestätigung findet:

Kuh	zuerst gemolkene Milch	zuletzt gemolkene Milch
1	0,90 %	10,00 %
2	0,85 „	6,80 „
3	missglückt	8,80 „
4	0,55 %	10,00 „
5	0,80 „	9,00 „
6	0,70 „	8,60 „

In drei Abtheilungen gemolken hatten das erste und letzte Drittel folgenden Fettgehalt:

Kuh	Im ersten Drittel war Fett	Im letzten Drittel
1	0,45 %	7,0 %
2	0,45 „	6,6 „
3	0,75 „	6,3 „

Melander hebt auch die bereits bekannte Thatsache hervor, dass der Fettgehalt der Milch ein verschiedener ist, je nach der Zeitdauer, die zwischen den einzelnen Melkzeiten liegt, und deswegen enthält, weil in der Regel die Zeit vom Abend- bis zum Morgenmelken am längsten ist, die Morgenmilch meistens weniger Fett als die Mittags- und Abendmilch. Auch hierzu führt Melander Beläge aus verschiedenen Analysen von Morgen-, Mittags- und Abendmilch an.

Fettgehalt der Milch von englischen Stammbuchthieren. An das von der Vereinigung für das „Friesische Rindvieh-Stammbuch" in ihrem Organ „Mededelingen en Berichten" veröffentlichte, in einer Tabelle zusammengestellte Analysenmaterial über Milcherträge von 10 Stammbuchthieren nach Menge und Fettgehalt für einen Zeitraum von 3/4 Jahren — knüpft die Milchzeitung folgende Betrachtungen: „Aus den Durchschnittszahlen ist zu ersehen, dass die grösste Milchmenge nicht immer correspondirt mit der fettärmsten Milch und die geringste Milchmenge nicht mit der fettesten Milch. Wenn man eine Vergleichung anstellt zwischen den 5 milchreichsten Kühen und den 5 Thieren mit dem geringeren Milchertrag, so ergiebt sich als Durchschnitt, dass die letztere eine fettere Milch geliefert haben als die ersteren. Der Durchschnitts-Fettgehalt der Milch von den 5 milchreichsten Kühen ist 3,30 % und der der anderen 3,42 %, oder vergleicht man die absolute Production an Fett, so wurden von den 5 milchreichsten Kühen in 10 Liter Milch 0,3 kg Fett geliefert und von den 5 anderen 0,33 kg Fett in 10 Liter Milch."[1])

Mittheilungen über die *Untersuchungen der Milch von sechzehn einzelnen Kühen der Heerde Kleinhof-Tapiau*; von Hittcher.[2]) Es wurde ermittelt, dass die Beanlagung der einzelnen Versuchskühe für Milch- und Butterproduction eine sehr verschiedene ist, dass der Gehalt der Milch an Fett häufig nicht, wie man früher allgemein anzunehmen geneigt war, im umgekehrten Verhältnisse zu den von den einzelnen Kühen gelieferten Milchmengen steht und dass,

1) Milchztg. 1893, 3. 2) ebenda, 521.

was das wichtigste ist, der Fettgehalt der Milch von allen die Milchabsonderung beeinflussenden Umständen in höherem Grade, als die anderen festen Milchbestandtheile betroffen wird. Auch wurde bei diesen Untersuchungen die Beobachtung gemacht, dass die bei der Milchsecretion auftretenden Erscheinungen in hohem Grade sich durch Vererbung weiter fortzupflanzen pflegen.

Versuche über Fettbestimmung in saurer und geronnener Milch nach verschiedenen Verfahren wurden im milchwirthschaftlichen Institut Proskau angestellt. Die Versuche fielen zu Gunsten des Gottlieb'schen Verfahrens aus, welches mit der Modification, dass die geronnene Milch vor der Extraction mit Kalilauge verflüssigt wurde, vollständig genaue Resultate gab. [1])

Vergleichende, von Heinrich [2]) angestellte Prüfungen über die Zuverlässigkeit der *Milchfettbestimmungen mittels des Babcock'schen Verfahrens* führten zu dem Ergebniss, dass der Apparat in einer vom Verfasser modificirten Form bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1500 statt der früheren von 800 ein ungemein leicht zu handhabender und einfacher Fettbestimmungsapparat ist, und bezüglich der Genauigkeit den bisher gebräuchlichen Milchfettbestimmungsapparaten mindestens ebenbürtig an die Seite gestellt werden kann. Die Resultate stimmen mit den durch die chemische Untersuchung erzielten Werthen nahezu überein, unterscheiden sich nur wenig von den mit dem Lactokrit erhaltenen Zahlen, denn bei 27 Prüfungen ergaben sich, wie aus einer Tabelle ersichtlich, im Durchschnitt folgende Fett-Procente: Gewichtsanalytisch 3,66, mit dem Lactokrit 3,60, nach Babcock bei 1500 Umdrehungen in der Minute 3,63 (bei 800 Umdrehungen 3,43!). Die Resultate sind genau genug für normale, für fettreichere Milch und für Sahne, sowie auch für fettarme und entsahnte Milch. Der Verf. stellt die Vorzüge, welche der verbesserte Babcock'sche Apparat vor anderen Fettbestimmungsapparaten besitzt, in einigen Sätzen zusammen.

Der *Babcock'sche Milchfett-Bestimmungsapparat* wird von Ed. Ahlborn [3]) hinsichtlich seiner Stabilität, Leistungsfähigkeit und Genauigkeit in verbesserter Form angefertigt. Eine Gebrauchsanweisung wird dem Apparat beigegeben.

R. Krüger [4]) veröffentlicht eine Beschreibung des von Ahlborn verbesserten Babcock'schen Apparates mit mehreren Zeichnungen und einer Anzahl Beleganalysen, aus welchen hervorgeht, dass das Babcock'sche Verfahren nicht nur zur Bestimmung des Fettgehaltes der Vollmilch behufs Bezahlung nach dem letzteren nach allen Seiten hin brauchbar ist, sondern dass es auch da zu verwenden ist, wo es sich darum handelt, eine stete Betriebscontrole durch Feststellung des Fettgehaltes von Rahm, Mager- und Buttermilch, sowie von Molken zu erlangen. Der Apparat ist wegen seiner einfachen Handhabungsweise, besonders für Land-

1) Milchztg. 1893, 32. 2) Molkereiztg. 1893, 4. 3) Milchztg. 1893, 87. 4) Molkereiztg. 1893, 39.

wirthe, welche dauernd den Fettgehalt der Milch jeder einzelnen ihrer Kühe feststellen wollen, von ungemeinem Werth.

Versuche, welche H. Droop-Richmond und L. K. Boseley [1]) mit der *Leffmann-Beam'schen Methode der Milchfettbestimmung* (s. Jahresber. 1892) anstellten, lassen es wünschenswerth erscheinen, dass ein bestimmter Amylalkohol und eine Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt zur Anwendung kommen. Sie schlagen vor, zur Prüfung der Schwefelsäure diese mit einem Ueberschuss von Ammoniak einzudampfen, den Rückstand bei 100° zu trocknen und aus der Menge des gebundenen Ammoniaks die Bestimmung zu corrigiren.

Das *Lindström'sche Butyrometer zur Milchfettbestimmung* (s. Jahresber. 1892) ermöglicht nach eingehenden Versuchen von Backhaus und Neumann [2]), den Fettgehalt einer grossen Anzahl von Milchproben schnell und billig zu bestimmen; es lassen sich täglich 240 Untersuchungen mit einem Kostenaufwand von 2,5 Pf. für jede Untersuchung ausführen. Die Genauigkeit der Resultate ist bei geschickter Handhabung des Apparates bis zu $^1/_{10}$ % erreichbar. Das günstigste Ergebniss zeigte das Butyrometer, wenn als Lösungsmittel für die Proteïnstoffe der Milch ein Gemisch von Milchsäure, Essigsäure und conc. Schwefelsäure in dem Verhältniss 100 : 100 : 15 gewählt wurde. Für wissenschaftliche Untersuchungen kann der Apparat nicht empfohlen werden, wohl aber für Genossenschaftsmolkereien.

Ueber die *durch die Gültigkeit der Fleischmann'schen Formel bedingte Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht und dem procentischen Fettgehalt der Trockensubstanz der Milch.* J. Nisius [3]) leitet aus den Fleischmann'schen Formeln folgende Formel für das specifische Gewicht der Trockensubstanz (m) ab:

$m = \frac{2665}{1665 + 12\,p},$ wobei p den procentischen Fettgehalt der Trockensubstanz bedeutet, welcher nach der Formel $p = 100\,\frac{f}{t}$ berechnet werden kann (f = Fettproc., t = Trockensubstanzproc.). Aus seiner Formel hat Verfasser zwei Tabellen berechnet, aus denen man direct die Werthe für m und p ablesen kann, und zwar zur Umwandlung von p in m und von m in p.

Soll aus dem procentischen Fettgehalt der Milch f und ihrem spec. Gewicht s nicht nur der procentische Gehalt t an Trockensubstanz überhaupt, sondern auch der procentische Gehalt r an fettfreier Trockensubstanz berechnet werden, so kann nach J. Nisius [4]) neben der Fleischmann'schen Formel

$$t = 1{,}2\,f + 2{,}665\,\frac{100\,s - 100}{s}$$

die einfache Gleichung

$$r = t - f$$

1) Chem. Ztg. 1893, 100. 2) Milchztg. 1893, 6. 3) Chem. Ztg. 1893, 9. 4) Milchztg. 1893, 49.

benützen, wobei man die entsprechenden Werthe zur Vereinfachung der Rechnung der Fleischmann'schen Tabelle (Lehrb. d. Milchwirthsch. Tafel VIIa u. b auf S. 337—339) entnehmen kann. Um bei Massenberechnungen die Arbeit zu erleichtern, berechnet Verf. zuerst r und dann t als Summe von r und f und aus diesen Werthen, sowie aus den dazu gehörigen von s hat derselbe eine Tabelle entworfen, der man mit Hülfe einfacher Interpolationen den Werth für t entnehmen kann.

Ein von H. Greff[1]) angegebener *Druckballon für den Soxhlet'schen Fettbestimmungsapparat* besteht aus einem langen conischen, auf alle Schüttelflaschen passenden Gummistopfen, durch dessen Bohrung das Steigrohr hindurchgeht, ohne die Wände der Durchbohrung zu berühren. Einige Centimeter höher umschliesst das Steigrohr ein anderer Gummistopfen, dessen Oeffnung nur so weit ist, dass das Steigrohr eng anschliessend hindurchgeht. Beide Gummistopfen sind durch eine Patentgummikugel verbunden. Durch einen Druck auf diese wird die Aetherfettlösung gehoben. Die Vorrichtung soll zweckmässiger und praktischer sein als die bisher gebräuchliche und wird von sachverständiger Seite empfohlen.

Ein von Albert[2]) construirter *Hülfsapparat zum Abmessen von wasserhaltigem Aether und von Kalilauge für den Soxhlet'schen aräometrischen Apparat zur Fettbestimmung in der Milch* besteht aus einer sog. Pipettenflasche, die einer zweitubigen Woulff'schen gleicht. In dem einen Tubus steckt die betreffende Pipette, in dem anderen ein Druckballon aus Kautschuk. Die Pipette wird durch einen Quetschhahn verschlossen.

Den *Thörner'schen Apparat zur Milchfettbestimmung* hat H. Greff[3]) mit einigen Verbesserungen versehen und zwar: 1. mit einer Vorrichtung zum genaueren Ablesen der Fettschicht in den Centrifugirröhrchen und 2. mit einer Veränderung des Dampfkochtopfes, um die leichte Zerbrechlichkeit der Gläschen zu vermeiden.

Versuche, die *Rahmbestimmung mit Hülfe der Centrifugalkraft nach dem Thörner'schen Verfahren zur directen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch verwendbar zu machen,* sind im milchwirthschaftlichen Institut Proskau bisher ohne Erfolg gewesen.[4])

N. Gerber[5]) berichtete über *Acid-Butyrometrie, eine Universal-Fettbestimmungs-Methode.* Das Princip der Methode ist: Lösung sämmtlicher Nichtfette der Milch und Milchproducte in einem gewissen Säuregemisch, unter Zusatz einer ganz geringen Menge von Amylalkohol, zur Erreichung einer schön klaren, licht-

---

1) Milchztg 1893, 20. 2) ebenda, 28; der Apparat ist zu beziehen von Karl Juffa's Wwe., Halle a. S., Schmerstr. 15, Preis 12 Mk. 3) Milchztg. 1893, 39. 4) Molkereiztg. 1893, 32. 5) Vortrag auf der 12. Jahresvers. der fr. Vereinig. bayer. Vertr. der angew. Chem.; 46. Eine genaue Gebrauchsanweisung, welche übrigens von der Firma F. Hugershoff in Leipzig den zur Acidbutyrometrie nöthigen Apparaten beigegeben wird, ist z. B. abgedruckt in Pharm. Centralh. 1893, 531.

brechenden Fettlösung. Die Fettausscheidung geschieht ohne Kochen, Verseifen u. s. w. und unter nur einer einmaligen Schleuderung. An Stelle von Aether zur Abscheidung des Fettes dient bei dieser Methode eine Säure, wodurch die Fettausscheidung eben so schön stattfindet, wie bei der alten bekannten Butyrometrie. Der neue Apparat erscheint besonders für grössere Betriebe (grössere Controlen, Molkereien u. s. w.) sehr empfehlenswerth.

Zur *Methode der Fettbestimmung für Milch und alle Molkereiproducte nach N. Gerber* hat auch J. Weber[1]) Mittheilungen gemacht.

Zur *schnellen Bestimmung der festen Stoffe und des Fettes in der Milch* empfiehlt J. B. Kinnear[2]) ein Verfahren, welches gleich gut für Rahm, Vollmilch und Magermilch anwendbar ist. Auf eine dünne, zuvor tarirte Glasplatte von 5—6 cm Durchmesser bringt man ca. 1 g der Milch und trocknet dieselbe ein, sei es in einem Heissluftbade oder indem man die Platte in entsprechender Höhe über eine Flamme hält. Die Operation erfordert nur 5—10 Minuten Zeit. Ist die Haut bereits fest, aber noch nicht vollkommen trocken, so wird sie zweckmässig mittels eines Messers gehoben, wobei man, um jeden Verlust zu vermeiden, die Glasplatte auf schwarzes Glanzpapier legt und ein Stück des letzteren vor das Messer bringt. Es wird nun bei weiterem Eintrocknen sehr schnell constantes Gewicht erhalten und sind die Resultate bis in die zweite Decimale genau. Zur Bestimmung des Fettes bringt man die festen Stoffe in eine kleine tarirte Flasche von etwa 14 g Inhalt, fügt 3—4 cc Aether hinzu, verschliesst die Flasche dicht und bringt sie einige Minuten in Wasser von 38 bis 48° C., worauf man noch eine Minute schüttelt, nach dem Abkühlen wägt und durch Subtraction des Gewichtes der Flasche und der festen Stoffe vom Gesammtgewicht das Gewicht des Aethers (E) erfährt. Der Stopfen wird entfernt, möglichst viel der klaren Lösung schnell auf ein kleines tarirtes Uhrglas gegeben, die Flasche wieder geschlossen und gewogen. Die Differenz ist das Gewicht des auf dem Uhrglase befindlichen Aethers + Fett (e + f). Nach Verdampfen des Aethers erhält man durch sorgfältiges Wägen des Uhrglases f und aus der Differenz e. Bezeichnet man das Gewicht der Milchprobe mit M, die in ihr enthaltene Menge Fett mit F, so hat man $e : E = f : F$ oder $F = \frac{E \cdot f}{e}$. Der Fettgehalt ist also in Procenten $\frac{100\,E \cdot f}{M \cdot e}$. Die Bestimmung der festen Stoffe und des Fettes nach dieser Methode erfordert weniger als ½ Stunde und mehrere Proben lassen sich neben einander untersuchen.

Eine *neue Methode der Milchfettbestimmung* beschreibt B. J. Kijanowsky[3]) Derselbe hat einen von Kurbatow angegebenen

1) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1893, 3. 2) Chem. News 1893, 68, 1; Chem. Ztg. 1893, Rep. 17. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 693.

Apparat, welcher auf dem Princip des Perforators von van Ledden-Hulsebosch beruht, mit Erfolg zur Fettbestimmung in der Milch benutzt. Verf. empfiehlt sein Verfahren, welches hinsichtlich der Genauigkeit das Soxhlet'sche gewichtsanalytische erreicht, das zeitraubende Eindampfen und spätere Zerkleinern des Milchrückstandes aber vermeidet, zur allgemeinen Anwendung.

Zur *Bestimmung des Fettgehaltes der Milch* hat Weiss [1]) eine, aber relativ umständliche Methode angegeben. Von Strassmann [2]) wird die Methode ungünstig beurtheilt.

L. Liebermann und S. Székely [3]) geben folgende *neue Methode zur Milchfettbestimmung* an. 50 cc Milch von Zimmertemperatur werden in einen etwa 25 cm hohen Glascylinder mit ungefähr 4,5 cm lichtem Durchmesser gebracht, 5 cc einer Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht hinzugesetzt und gut verschlossen gut durchgeschüttelt. Zu dem Gemisch giebt man dann 50 cc eines leichten Petroleumäthers, welcher ein spec. Gewicht von etwa 0,663 hat, bei circa 60° siedet und im Wasserbade ohne Rückstand verdampft. Es wird von neuem tüchtig durchgeschüttelt, die entstandene Emulsion mit 50 cc Alkohol von 95,8—96 % versetzt und wiederum gut durchgeschüttelt. Nach 4—5 Minuten hat sich der Petroleumäther klar abgeschieden, man schüttelt dann, jedesmal das Abscheiden des Petroläthers abwartend, noch 3—4mal, immer $^1/_4$ Minute lang, gut durch. Der Petroläther hat dann alles Fett aufgenommen. Von der abgeschiedenen Petrolätherschicht werden 20 cc abpipettirt und in einen kleinen tarirten Kolben, dessen Rauminhalt ungefähr 40—50 cc beträgt und dessen Halsraum höher als 1 cm ist, mit einem Durchmesser von $1^1/_2$ bis 2 cm — gebracht, im Wasserbade abgedunstet und zuletzt bei 110—120° getrocknet. Das gefundene Gewicht mit 5 multiplicirt giebt den Fettgehalt in 100 cc Milch und dieser durch das spec. Gewicht dividirt den Gehalt an Fett in 100 g an.

Lang [4]) hat nach dem Weiss'schen Verfahren günstige Resultate erhalten, giebt jedoch der von Liebermann und Székely inzwischen veröffentlichten Methode (s. oben), welche auf denselben Principien wie das Weiss'sche beruhend, nur ein anderes Verhältniss der Reagentien vorschreibt, den Vorzug. Die Vortheile dieser neuen Methode gegenüber der Weiss'schen bestehen hauptsächlich darin, sehr rasch arbeiten zu können, weil sich die Petroleumätherfettlösung nach Zusatz der grösseren Menge Alkohol sofort abscheidet; ferner hat sie noch den Vortheil, dass dieselbe Probe immer noch eine Controlbestimmung gestattet, weil sich die Petrolätherfettlösung so vollständig abscheidet, dass man zu einer zweiten Bestimmung hinreichend Material hat.

Die abweichenden Resultate, welche nach dem Weiss'schen Verfahren erhalten wurden, gaben Weiss [5]) Veranlassung, das

---

1) Pharm. Zeitg. 1893, 87. 2) Chem. Ztg. 1893, No. 17. S. a. Pharm. Ztg. 1893, 221. 3) Zeitschr. f. anal. Ch. 1893, 168. 4) Pharm. Ztg. 1893, 219. 5) ebenda 258.

Verfahren nochmals einer Prüfung zu unterziehen, um die zur Erzielung befriedigender Ergebnisse einzuhaltenden Bedingungen zu ermitteln.

Einen *neuen Milchprüfer* bringt die Firma Carl Franke [1]) in Wien in den Handel.

(Der kleine Apparat besitzt natürlich von vornherein denselben Fehler, den alle nur auf das specifische Gewicht Bezug nehmenden Milchprüfungsapparate besitzen, und basirt auf falschen Voraussetzungen, da der Construction als normales spec. Gewicht 1,029 zu Grunde gelegt ist.)

Milchprüfer von A. N. Rahm [2]) (Königsberg). Das patentirte Verfahren beruht auf der Lösung des Fettes in Amylalkohol und Ablesen der Fettlösung in einem am Apparat angebrachten graduirten Rohr.

Der von Schaffer [3]) construirte und für Praktiker bestimmte *Acidimeter zur Bestimmung des Säuregrades der Milch* besteht aus einer oben und unten gleichmässig erweiterten graduirten Glasröhre. Bis zur Marke 2 cc wird Phenolphtaleïn und hierauf bis zum Theilstrich 0 von der zu untersuchenden Milch eingefüllt, dann vorerst etwa 2 bis $2^1/_2$ cc $^1/_4$-Normalnatronlauge hinzugefügt, die Flüssigkeiten durch Umwenden des oben mit einem Finger oder einem Korkstopfen verschlossenen Apparates gemischt und mit dem tropfenweisen Zusetzen der Lauge fortgefahren, bis nach wiederholtem Mischen der Flüssigkeiten eine schwache Rothfärbung derselben bleibend vorhanden ist. An dem Theilstrich, bis zu welchem die Mischung reicht, kann hierauf der Säuregrad der Milch direct abgelesen werden.

Die von W. Thörner [4]) construirten *Büretten zur Bestimmung des Säuregrades von Milch und Milchproducten* sind mit einer Doppelscala versehen, wodurch man gleichzeitig die Milchsäuregrade und die Milchsäureprocente ablesen kann. Die Bürette ist in der üblichen Weise mit der Natronlaugeflasche (die $^1/_{10}$ N.-Lösung enthält) in Verbindung gebracht und kann daher bequem mit $^1/_{10}$ Lauge gefüllt werden. Zur genaueren Ablesung bedient sich Thörner ausserdem noch der Glasschwimmer.

Die *Soxhlet-Henkelsche Methode der Milchsäurebestimmung* ist von Dornic [5]) ungünstig beurtheilt.

Milchanalysen aus England. Nach einer Mittheilung von H. Droop-Richmond [6]) über die Durchschnittsresultate von 25931 Milchproben war die mittlere Zusammensetzung der analysirten Milchproben: Feste Bestandtheile 12,77 %, hiervon Fett 3,91 %, mittl. spec. Gew. 1,0320.

Analysen der Milch pockenkranker Kühe veröffentlichte Fr. J. Herz [7]). Das Ergebniss war folgendes: Hoher Fettgehalt, niederes Gewicht, wenig fettfreie Trockenmasse, stets abnehmend, wie die

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 21. 2) Milchztg. 1893, 17. 3) Berl. Molkereiztg. 1893, 51. 4) Milchztg 1893, 4; die Büretten werden von Dierks u. Möllmann (Osnabrück) hergestellt. 5) ebenda 40. 6) Chem. Ztg. 1893, 11. 7) Milchztg. 1893, 4.

Phosphorsäure, ohne dass aber die Gesammtmineralstoffe ebenfalls zurückgehen; geringe und stets abnehmende Acidität; bei zwei Proben Einzelmilch von heftiger Gasentwickelung begleitet, bei einer dritten gar keine Gasentwicklung; bei einer Probe Einzelmilch schon ohne Lab Käschen bildend, eine andere mit Lab feste Käschen, bei einer dritten fast gar keine Labwirkung mehr; gelblichröthliche fettartige Tröpfchen.

Bei der *Untersuchung von condensirter Milch* benutzt van Hamel-Roos [1]) zur Abscheidung von Eiweiss und Fett Zinksulfat anstatt Kupfersulfat mit sehr befriedigendem Erfolg.

Analyse condensirter Milch und Nachweis derselben, wenn sie verdünnt und zur Fälschung frischer Milch benützt wird; von H. Droop-Richmond und K. Boseley [2]) Die Verfasser zeigen, dass die durch Erhitzen bewirkte Verminderung im Gehalt an löslichem Eiweiss in condensirter Milch ein Mittel bietet, um diese Verfälschung nachzuweisen. Weiter giebt in diesem Falle wegen der Wirkung von Wärme auf Milchzucker die Bestimmung des letzteren durch das Polarimeter ein niedrigeres Resultat als die Bestimmung mittels Fehling'scher Lösung. Fand die Verdünnung der condensirten Milch durch Zusatz von unreinem Wasser statt, so verräth auch die Gegenwart von Nitraten die Fälschung (? !).

Condensirte Magermilch. Nach einer Mittheilung von H. Droop-Richmond und K. Boseley [3]) gelangt gegenwärtig in England viel Milch in den Handel, aus welcher das Fett vorher mittels Separator abgeschieden wurde, um zur Butterfabrication verwendet zu werden, worauf die hinterbliebene Magermilch condensirt wird und dann in Zinnbüchsen zum Verkauf gelangt. Ein derartiges Fabrikat darf nach Urtheilen englischer Gerichtshöfe nicht „condensirte Milch“, sondern nur „condensirte Magermilch“ genannt werden, und verstösst ihr Verkauf als „condensirte Milch“ auch dann noch gegen die Verfälschungs-Acte, wenn das Etikett die Bemerkung enthält, dass ein Theil des Fettes entfernt worden ist.

Fettgehaltsbestimmung in Centrifugenmilch, welche von verschiedenen Systemen herrührte; von A. Böggild [4]). Diese in Dänemark ausgeführten Untersuchungen hatten den Zweck, festzustellen, wie weit in der Praxis bei den verschiedenen Centrifugensystemen die Entrahmung gehe. Es ergab die Untersuchung einen Fettgehalt der Centrifugenmilch:

	Maximum %	Minimum %	Durchschnitt %
Burmeister u. Wain	0,68	0,06	0,22
Maglekiede	0,51	0,08	0,26
Lavals allgemeiner Separator	0,42	0,09	0,18
Lavals Alfa Separator	0,33	0,07	0,14
Koefoed u. Heuberg	1,14	0,10	0,21

1) Chem. Ztg. 1893, 31. 2) ebenda 37. 3) ebenda. 4) Molkereiztg. 1893, 50.

Zusammensetzung und Eigenthümlichkeit der Maulthiermilch; von A. B. Aubert und D. W. Colby[1]).

Schaffer[2]) stützt eine *Unterscheidungsmethode zwischen Kuhmilch und Ziegenmilch* auf das fast gänzliche Fehlen eines Farbstoffes in der Ziegenmilch, besonders im Fette derselben, wenn man sich auf die Geruchs- und Geschmacksprobe nicht verlassen will. Die Ziegenbutter hat eine rein weisse Farbe, während die Kuhbutter, zumal im Sommer, deutlich gelb ist und eine tiefgelbe Aetherlösung giebt. Schaffer verwendet einfach die nach dem araeometrischen Verfahren von Soxhlet oder mittels des Lactobutyrometers erhaltenen, ziemlich concentrirten Aetherfettlösungen der Milch zu colorimetrischen Vergleichen und erklärt, auf diesem Wege noch 20 % Ziegenmilch in der Kuhmilch sicher nachweisen zu können.

Die *Anwendung von Magermilch anstatt Wasser bei der Brodbereitung* hat Mats Weibull[3]) in einer Arbeit über Brod, seine Zusammensetzung und Herstellung besprochen und eine Anzahl von Analysen des Magermilchbrodes mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass das Nährstoffverhältniss zwischen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Substanzen im Milchbrode wie 1 : 7,6 ist gegenüber dem Wasserbrod wie 1 : 9,6.

Dierking'scher Kunstrahm ist ein Gemisch von reinem flüssigen Fett und leimähnlichen Bindemitteln und zwar 50 % reines Fett (Rüböl; auf Wunsch auch anderes Fett) und 50 % Bindemittel. Will man mit solchem Zusatz die Magermilch wieder auf den Fettgehalt der Vollmilch bringen und eine höhere Verwerthung derselben zur Kälbermast erzielen, so muss natürlich der Fettgehalt auf 3—3,5 % erhöht werden, d. h. es müssen zu 1 Liter Magermilch 60—70 g Kunstrahm zugegeben werden[4]).

Ueber *Milchwirthschaftsbetrieb und Molkereiproducte im Lichte der Bacteriologie;* von P. Schuppau[5]).

Die *Bacteriologie in ihrer Beziehung zur Milchwirthschaft;* von P. Schuppau[6]).

Beitrag zur Aufklärung der Streitfrage über die Ansteckungsgefahr der in den Handel kommenden Milch mit Rücksicht auf die Tuberkulose; von St. Friis[7]).

Ueber den *Keimgehalt der Frauenmilch;* von T. Ringel[8]).

Die *Verschleppung ansteckender Krankheiten durch die Milch und Milcherzeugnisse und die Erzeugung von Krankheiten durch Milchgenuss;* Vortrag von Mehrdorf[9]), gehalten auf der Generalversammlung des deutschen milchw. Vereins zu Berlin am 14. Februar 1893.

---

1) Chem. Ztg. 1893, Rep. S. 251. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1893, No. 7. 3) Molkereiztg. 1893, 50. 4) ebenda 46. 5) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 252; Apoth. Ztg. 1893, 554; Pharm. Centralh. 1893, 649; Pharm. Ztg. 1893, 690. 6) Bacteriol. Centralbl. 1893, 16 u. 17. 7) Milchztg. 1893, 30. 8) Münch. med. Wochenschr. 1893, 27. 9) Molkereiztg. 1893, 8.

Verbreitung ansteckender Krankheiten durch Genuss von Milch und Milcherzeugnissen; von H. Weigmann [1]). Der Aufsatz behandelt im Anschluss an den vorigen mehr im Allgemeinen die Bedingungen, unter welchen durch Milch u. s. w. Krankheiten verschleppt werden können, sowie die Maassregeln zu deren Abwehr.

Ueber *„seifige Milch" und über die Herkunft der Bacterien in der Milch.* H. Weigmann und G. Zirn [2]) konnten aus „seifigen" Milchproben fünf Bacterienarten isoliren, von denen — wie aus weiteren Versuchen hervorgeht — wenigstens eine Art als die Ursache des eigenthümlichen, seifenartigen Geschmackes der Milch angesehen werden muss. Die Bacterien entstammten der Streu oder dem Heu.

Ueber die *Wirkung des Centrifugirens und die Vertheilung der Bacterien in der Milch;* von Niederstadt [3]).

Zur *Entfernung der Schmutzbestandtheile aus der Milch* wird von P. Schuppau [4]) die Kiesfiltration empfohlen. Die ursprünglich gehegte Befürchtung einer dabei stattfindenden wesentlichen Fettabnahme erwies sich nicht stichhaltig, da dieselbe nur etwa 0,06 % beträgt. Auch der Aschengehalt verringert sich nur wenig. Wesentlich ist bei diesem Verfahren, dass nicht nur der Milchschmutz entfernt wird, sondern dass auch gleichzeitig der Keimgehalt erheblich herabgesetzt wird.

Hittcher [5]) weist darauf hin, dass man bei Beurtheilung von Milch auf ihren Gebrauchswerth nicht nur dem Fett-, sondern auch dem *Schmutzgehalt* Beachtung schenken sollte; denn eine unreine und somit gleichzeitig an Bacterien überreiche Milch fällt schnellem Verderben anheim, erschwert die Herstellung von tadelloser Butter und in noch viel höherem Maasse die von gutem Käse, ist ein gefährliches Nahrungsmittel für Säuglinge und lässt sich schwer sterilisiren, welch letzterer Punct in manchen städtischen Betrieben sehr ins Gewicht fällt.

Das von Renk angegebene Verfahren zur *Bestimmung des Milchschmutzgehaltes* wurde von Uhl insofern modificirt, als er die Milch drei Stunden absetzen lässt und dabei den Rahm zeitweise durchrührt, um die durch diesen nach oben gebrachten Schmutztheile nach Möglichkeit abzuscheiden.

Eine *polizeiliche Ueberwachung des Schmutzgehaltes der Milch* hat die Polizeiverwaltung Halle eingeführt [6]).

Ueberwachung von Marktmilch; von B. Martiny [7]).

Milchsterilisirung. Flaack [8]) wendet sich gegen das herrschende Vorurtheil für die theuere und nicht immer tadelfreie sterilisirte Milch von Neuhauss, Gronwald und Oehlmann (Berlin)

---

1) Molkereiztg. 1893, 8. 2) Milchztg. 1893, 35. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 3. 4) Molkereiztg. 1893, 8. 5) Milchztg. 1893, 36. 6) Berl. Molkereiztg. 1893, 31. 7) ebenda 38. 8) Milchztg. 1893, 8 u. 9.

und empfiehlt statt dieser das nach seinem Verfahren hergestellte Präparat, welches nach Gutachten von H. Beckurts und R. Blasius den hygienischen Anforderungen vollkommen entspricht: „Das Sterilisiren erfolgt im strömenden Dampfe unter Anwendung der allgemein bekannten Temperaturen, das Schliessen der Flaschen vor der Hauptsterilisation."

Aufrecht[1]) hält folgende *Verbesserungen an dem Soxhlet'schen Milchsterilisirungsapparat* für empfehlenswerth: 1. Statt der Gummiverschlüsse sollen die Flaschen mit sterilisirten Wattepfropfen verschlossen werden. 2. Statt des gewöhnlichen Wassers soll zur Verdünnung der Milch destillirtes Wasser benutzt werden. 3. Zur Verhütung jeglicher Zersetzung der Milch sofortige Sterilisirung im Stall.

Mittels des *Milchsterilisators von Legay* geschieht die Erhitzung der Milch bei 75—80°, hierauf wird auf + 10—12° abgekühlt. Es soll damit die Vernichtung pathogener Pilze erreicht werden[2]).

Ueber die *Production von Kindermilch und Milchsterilisirung;* von N. Auerbach[3]).

Ein *neues Milchsterilisations-Verfahren von Popp u. Becker* (Frankfurt a. M.) wird von Fränkel[4]) als ein entschiedener Fortschritt auf dem Gebiete der Sterilisationstechnik angesehen.

Ueber *Fettausscheidung aus sterilisirter Milch;* von Renk[5]).

Ueber *Fehlerquellen bei der Ernährung der Säuglinge mit sterilisirter Milch;* von A. Carstens[6]).

Ueber die *Ernährung des Säuglings mit Kuhmilch;* von Fr. Krüger[7]).

Die *Conservirung von Milch durch Antiseptica;* von J. Jules[8]). Summarische Uebersicht über diesbezügliche Untersuchungen einiger Forscher.

Die *chemischen Unterschiede zwischen Kuh- und Frauenmilch und die Mittel zu ihrer Ausgleichung* war der Gegenstand eines Vortrages von Soxhlet[9]), welchen derselbe am 11. Januar 1893 im ärztlichen Verein zu München hielt.

Die Verwendung von *keimfreiem Milchzucker* in der Säuglingsernährung wird von H. Neumann[10]) als durchaus nothwendig erklärt. Der käufliche Milchzucker ist häufig mit Keimen verunreinigt, welche von der Milch herrühren. Setzt man solchem Milchzucker sterilisirte Milch zu, so kommt letztere zum Gerinnen. Verfasser empfiehlt aus diesem Grunde als Milchzusatz nur ein reinstes Präparat (Sacch. lactis recrystallisat. albiss. pulv.) zu wählen und die mit ihm versetzte Milch zu sterilisiren.

Auch aus Mittheilungen von Guttmann[11]) ergiebt sich als

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1893, 51. 2) Milchztg. 1893, 22. 3) ebenda 30 u. 31. 4) Molkerei-Ztg. 1893, 32. 5) Arch. f. Hyg. Bd. 17 (Jubelband). 6) Therap. Monatsh. 1893, 566. 7) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 88. 8) Revue intern. falsif. VI, 139; Pharm. Ztg. 1893, 505. 9) Durch Pharm. Centralh. 1893, 200. 10) Berl. Klin. Wochenschr. 1893, No. 22. 11) ebenda 535.

praktische Regel, minderwerthigen Milchzucker in der Säuglingsernährung zu vermeiden. Er wäre höchstens da zu verwerthen, wo eine zweckmässige Behandlung der Milch, z. B. nach Soxhlet gesichert ist. Andernfalls kann aber nur solcher Milchzucker (Saccharum Lactis recryst. albissim. pulv.) empfohlen werden, der, wie der von Loeflund oder Riedel gelieferte, fast frei von Keimen (spec. frei von gasbildenden oder verflüssigenden) ist.

Im Gegensatz hierzu folgert Kahnt [1]) aus seinen Versuchen, dass der sterile Milchzucker keinen wesentlichen Vorzug vor dem nicht sterilen hat, zumal der erstere bei der gewöhnlichen Handhabung seine Keimfreiheit gewiss nicht lange behält. Im Uebrigen müssen Milch und Milchzucker, welcher als Zusatz zur Säuglingsmilch unentbehrlich ist, während Rohrzucker schädlich wirkt, zusammen gekocht werden. 45—60 Minuten langes Kochen bei 100° genügt vollständig, den Bacteriengehalt der Milch und des Zuckerzusatzes absolut unschädlich zu machen. Selbstverständlich soll die Beseitigung der Bacterien aus dem Milchzucker nicht etwa getadelt werden, zumal dahin zielende Bestrebungen gleichzeitig zu überhaupt sorgfältigerer Darstellung führen. Allein zu irgend welchen Besorgnissen giebt die Verwendung nicht sterilen Milchzuckers keinen Anlass.

P. Woltering [2]) schliesst aus seinen Versuchen, dass man, im Falle man genöthigt ist, der Milch gewöhnlichen Milchzucker zuzusetzen, bei 120° sterilisiren müsse.

Die *theilweise Entkalkung der Milch* für kleine Kinder und Magenkranke empfiehlt A. E. Wright [3]) und zwar mittels citronensauren Natriums, welches im Verhältniss von 1 : 200 zugesetzt, in der gewöhnlichen Milch die Labgerinnung vollkommen verhindert, ohne dass es der Milch einen erheblichen Beigeschmack ertheilt. In geringerer Menge zugesetzt, kann es der Kuhmilch den Charakter einer „humanisirten Milch“ verleihen.

Ein *neues Verfahren für die Versorgung grosser Städte mit frischer Milch* hat A. Bernstein [4]) angegeben. Entgegen der bisherigen Praxis, die Milch auf dem Transport kühl zu halten, empfiehlt B., dieselbe warm und zwar am besten bei 70° C. zu transportiren, wodurch folgende Vortheile erreicht werden: 1. Die Milch verändert sich bei dieser Temperatur chemisch nicht. 2. Ein Verbuttern ist ebenfalls ausgeschlossen. 3. Die schädlichen Bacterien werden fast vollständig abgetödtet. 4. Eine Verbreitung von ansteckenden Krankheiten durch die Milch wird deshalb unmöglich. 5. Der Transport der Milch ist auf sehr grosse Entfernung hin ausführbar, und sind grosse Städte nicht mehr auf ihre Umgebung angewiesen.

---

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1893, 817. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1893, Sept. 3) Lancet 1893, Juli. 4) Molkereiztg. 1893, 16.

Käse.

Ueber *Käsegährung und Käsepilze;* von G. Marpmann[1]).

Betrachtungen über Schimmel innerhalb und ausserhalb verschiedener Tafelkäse; von A. Nentwig[2]). Der Aufsatz giebt in kurzer Darstellung die Prinzipien der durch innere (Roquefort und Gorgonzola) und äussere (gewisse Weichkäse, namentlich Camembert) Ansiedelung von Schimmelpilzen reifenden Käsesorten und wendet sich auch gegen die übliche Verpackung dieser Käse in Stanniol, wodurch ein Luftabschluss vermittelt und der Reifeprozess gestört wird.

Ueber die *Ursachen und Erreger der abnormalen Reifungsvorgänge beim Käse;* von L. Adametz[3]). Fortsetzung früherer Veröffentlichungen (s. Jahresber. 1892).

Beiträge zur Erforschung der Käse-Reifung; von F. Baumann[4]).

Kritische Bemerkungen über F. Baumann's „Beiträge zur Erforschung der Käse-Reifung"; von L. Adametz[5]).

Ueber den *Einfluss des Luftabschlusses auf die Reifung des Emmerthaler Käses;* von E. v. Freudenreich u. F. Schaffer[6]).

Weitere Beiträge zur Erforschung der Käse-Reifung; von F. Baumann[7]).

Versuche über die Fettbildung bei der Reifung des Käses; von A. Jacobsthal.[8]). Unter Pflügers Leitung angestellte Versuche über die Reifung frischen Quarkkäses haben zu dem Ergebniss geführt, dass bei der Reifung unter hierfür geeigneten Umständen eine Vermehrung der ätherlöslichen Stoffe stattfindet, hauptsächlich durch Vermehrung der fetten Säuren bedingt. Die Fett- bezw. Fettsäurebildung stellt keinen für die Reifung charakteristischen Vorgang dar, ist vielmehr eine Begleiterscheinung, durch die Lebensthätigkeit von Pilzzellen bedingt und demgemäss auch in wechselnder Intensität auftretend. Die Pilze bilden auf synthetischem Wege aus dem Nährmaterial, welches ihnen der Käse bietet — höchst wahrscheinlich aus Albuminstoffen — Neutralfett, welches weiterhin der Spaltung anheimfällt. Aber selbst diese Fettbildung aus Eiweiss durch Pilzzellen zugegeben, liegt keine Berechtigung vor, den Vorgang als ein Beispiel für die Annahme von Fettbildung aus Eiweiss im thierischen Körper anzuführen.

Ueber *einige Versuche, die Blähung der Käse zu verhindern;* von E. v. Freudenreich[9]).

Ueber *Ptomaïne im Käse;* von V. Malenchini[10]). Aus den noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen des Verf. geht bis jetzt hervor, dass ausser dem von Deneke gefundenen Spirillum

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 76. 2) Molkereiztg. 1893, 5. 3) Milchztg. 1893, 12, 14, 15 u. 22. 4) Dissertation. 5) Deutsch. Molkereiztg. 1893, 16. 6) Milchztg. 1893, 18; Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1893, 78. 7) Molkereiztg. 1893, 48. 8) Pflüger's Arch. LIII, 484; durch Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892, 684. 9) Landwirthsch. Jahrb. d. Schweiz 1893, VII. 10) Milchztg. 1893, 2.

tyrogenum noch andere in der Bereitungsweise oder in der Beschaffenheit des Rohmaterials liegende Ursachen die Veranlassung zur Ptomaïnbildung im Käse sein können. So könne es nach seiner Erfahrung vorkommen, dass ein frischer Käse, welcher aus bereits in Zersetzung übergegangener Milch fabricirt sei, giftiger wirke, als ein überreifer von tadelloser Milch.

Gutachten des K. K. Obersten Sanitätsrathes über den Kupfergehalt der in kupfernen Kesseln erzeugten Käsesorten [1]).

Methode zur Käse-Analyse; von A. Maggiora [2]). Der zu untersuchende Käse wird gequetscht, bis man einen Teig erhält. Diesen drückt man durch ein Sieb mit Maschen von 1 mm, mischt die Masse nochmals sorgfältig durch und verwahrt sie schliesslich in einem verschliessbaren Glasgefäss. Zur Wasserbestimmung nimmt man 2—3 g der so präparirten Probe, verrührt sie mit geglühtem Quarzsand und trocknet bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz. Das Fett wird mittels Petroläther vom Siedep. 45° C. im Soxhlet extrahirt. Das Rohproteïn bestimmt man aus 1—2 g der Substanz nach Kjeldahl unter Anwendung des Factors 6,25. Das Albumin wird mittels weiterer 2 g Substanz nach der Vorschrift Stutzer's ermittelt. Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs werden 2—3 g der Substanz unter langsamem Zugeben von dest. Wasser verrieben und so ungefähr 250 g Emulsion hergestellt, die mit 5 g Magnesia versetzt und destillirt werden. Die Amide werden aus der Differenz berechnet. Zur Aschenbestimmung werden 5 g Substanz verwendet und in der üblichen Weise verfahren.

Zur *Verhinderung der Verfälschung von Käse* bringt du Roi [3]) in Vorschlag: Verbot des Zusatzes solcher Fette zum Käse, die der thierischen Milch nicht entstammen.

Margarinkäse. A. Nentwig [4]) zieht aus eigenen Beobachtungen den Schluss, dass sich aus Magermilch, welcher Margarine als Emulsion zugesetzt wird, ein den Naturkäsen vollkommen gleiches Product herstellen lässt, wenn man die den verschiedenen Milchen und den Producten eigenthümlichen Erscheinungen kennt, sie beobachtet bezw. den Betrieb darnach einrichtet. Der Verf. befürchtet aber zugleich durch die zunehmende Margarinekäsefabrikation eine empfindliche Concurrenz des Absatzes von Naturkäse, weshalb in dieser Richtung eine gesetzliche Ueberwachung wünschenswerth wäre.

Neue Fettkäse-Analysen veröffentlicht A. Stift [5]). I. „Fromagerie Austro-Francaise“ aus der Fabrik von R. Markert in Fulnek (Mähren): Wasser 31,20, stickstoffhaltige Substanz 8,38, Fett 53,40, Milchzucker (Differenz) 3,92, Salze 3,10 %. — II „Fromage de Seeburg“ (auf den R. v. Klein'schen Gütern erzeugt): Wasser 36,68, stickstoffhaltige Substanz 24,38, Fett 30,68, Milchzucker (Differenz) 2,99, Asche 5,27 %.

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893. 394. 2) Milchztg. 1893, 49. 3) Molkereiztg. 1893, 50. 4) ebenda 26. 5) Milchztg. 1893, 1.

Analysen englischer Käse theilt Griffiths[1]) mit:

	Stilton	Cheddar	Gloucester	Leicester	Chefir	Cotherstone	Doset
Wasser . . .	31,22	36,34	34,10	34,77	27,55	38,20	41,44
Casein . . .	24,28	22,98	21,68	27,86	31,00	23,82	22,25
Fett	37,24	34,36	37,93	28,00	36,00	30,25	27,56
In sied. Wasser lösl. Substanz	3,40	2,10	1,98	5,21	2,21	3,81	4,24
Asche . . .	3,86	4,22	4,32	4,16	3,24	3,92	4,51

Ueber die *Herstellung und chemische Zusammensetzung sicilianischer Käsesorten („Incanestrato“ und „Caciocavallo“)* berichten Spica und Blasi[2]).

Zur *Analyse des Käse aus centrifugirter Milch;* von L. Carcano[3]). Verf. veröffentlicht die Ergebnisse seiner analytischen Untersuchungen über die Zusammensetzung des sog. *„schwedischen Käse“*.

Die *Herstellungsweise des Edamer Käse* beschreibt B. Rost[4]).

Skizzen zur Käsefabrikation (Emmenthal. Französische Weichkäse. Italienische Strachini); von A. Nentwig[5]).

Butter.

Der Entwurf für den *Codex alimentarius austriacus* umfasst Definition, Charakteristik, erlaubte Zusätze (10 % Kochsalz, frei von Chlormagnesium; Orleans, Safran, Möhrensaft), Veränderungen der Butter, Verfälschungen, Prüfung (Probe-Entnahme und Untersuchung); Wasser nicht über 18 %; Fettgehalt mindestens 80 %; zur Vorprüfung auf fremde Fette wird das Oleorefractometer empfohlen, zur nächsten Bestimmung die Meissl'sche Original-Methode; Butter mit mehr als 8 Ranzigkeitsgraden ist als „stark ranzig“, mit mehr als 12 Graden als „ungeniessbar“ zu bezeichnen[6]).

Untersuchungen über die Ranzidität der Butter; von Olaf Sigismund[7]). Verf. bringt werthvolle Beiträge über den Gehalt der Hallenser Markt-Butter an freien Fettsäuren, sodann über die Zunahme der Butter und des Butterfettes an solchen bei längerem Aufbewahren. Ferner ergeben die bacteriologischen Studien des Verfassers, dass die Bacterienzahl offenbar in keinem Zusammenhang mit der Ranzidität steht. Die Arbeiten von Schweissinger, Besana und Anderen scheinen indess dem Verf. unbekannt geblieben zu sein, da ihm sonst bekannt gewesen sein dürfte, dass sich Ranzidität mit der Zunahme an freien Fettsäuren nicht deckt.

Ueber die *Veränderungen im Gehalte an flüchtigen Fettsäuren beim Ranzigwerden des Butterfettes.* E. v. Raumer[8]) und E. Späth[9]) machen darauf aufmerksam, dass bei den Fettuntersuchungen das Mikroskop nicht ganz unberücksichtigt bleiben soll,

---

1) Molkereiztg. 1893, 50. 2) ebenda 52. 3) Bollet. Chim. Farmac. durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 318. 4) Molkereiztg. 1893, 23. 5) Milchztg. 1893, 46 u. 47. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 145. 7) Inaug.-Dissert. Halle 1893. 8) Forschungsber. über Lebensm. u. s. w. 1893, I, 22. 9) ebenda 23.

da es häufig über die Gegenwart von Pilzvegetationen Aufschluss geben kann.

Ueber die *Veränderungen, denen die flüchtigen Säuren der Butter beim Ranzigwerden derselben unterworfen sind, und über die Wirkung der ranzigen Butter auf den Organismus;* von J. Arata[1]). Verf. äussert sich im Allgemeinen dahin, dass stark ranzige Butter entschieden gesundheitsschädlich sei. — Arata kommt zu dem Schlusse, dass die Ranzidität eines Fettes nicht bloss vom Grade an freien Fettsäuren, sondern mehr von der fortschreitenden Oxydation gewisser Fettsäuren abhängt.

Ed. Spaeth[2]) macht darauf aufmerksam, dass es falsch wäre, bei der *Wasserbestimmung der Butter* sich mit einer Analyse zu begnügen, da ja das Wasser in der Butter nie gleichmässig vertheilt ist; aus demselben Grunde ist es auch unstatthaft, aus den für Wasser und für Fett erhaltenen Zahlen ohne zahlreiche Controlversuche auf den Gehalt an Nichtfett zu schliessen. Er suchte daher zweckmässig die Bestimmungsmethoden für Wassergehalt, Fettgehalt und Gehalt an fettfreier Trockensubstanz bezw. Kochsalz auf eine Butterquantität zu vereinigen, indem er das seinerzeit von H. Vogel zur Milchprüfung empfohlene Glasschiffchen, nur in grösserer Form in der Butteranalyse einführt; als Trockenmaterial empfiehlt Verf. Bimstein. Das Verfahren, das durch zahlreiche Controlversuche sich gut bewährte, macht freilich die Vornahme mehrerer Versuche an ein und derselben Butter zur Ermittelung einer den wahren Wasser- und Fettgehalt repräsentirenden Durchschnittszahl nicht entbehrlich.

Ueber den *Wassergehalt der Butter* hat die Dänische landwirthschaftliche Gesellschaft in ihrem Versuchslaboratorium zusammenhängende Reihen von Untersuchungen, welche sich auf 2½ Jahre erstreckten, anstellen lassen. Die Durchschnittszahl der sämmtlichen 2091 Analysen ergab einen Wassergehalt von 14,59 %. Die durchschnittlichen Grenzen der einzelnen Meiereien haben 17,99 und 11,00 % nicht überschritten[3]).

Zur *Bestimmung des Wassergehaltes der Butter für die Marktcontrole* empfiehlt Wibel[4]) folgende Abänderung der Birnbaumschen Methode; er löst 10 g Butter in 30 cc mit Wasser gesättigtem Aether und giesst diese Lösung in eine eng calibrirte Röhre, welche 5 cc einer gesättigten, mit etwas Essigsäure und Lackmustinctur versetzten Kochsalzlösung enthält. Nach Hin- und Herneigen des Rohres lässt man absetzen und liest die Zunahme der roth gefärbten wässerigen Schicht ab; da der Käsestoff ungefärbt bleibt, ist dieses jetzt gut möglich. Die Ausführung dieser Probe geschieht in einigen Minuten, die erhaltenen Werthe bleiben hinter den gewichtsanalytisch ermittelten etwas zurück, weshalb diese Methode für die polizeiliche Marktcontrole vorzüglich geeignet erscheint.

---

1) Annal. dell' inst. d' Igiene. Roma 1891, I. u. II. 2) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 513. 3) Ugesgrift 1893, No. 13; Milchz. XXII, 256. 4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 220.

Zur *Wasserbestimmung* in der Butter empfiehlt L. Delaye[1]) die von den bayerischen Nahrungsmittelchemikern acceptirte Methode. Auf anderem Wege lässt sich dieselbe auch dadurch bewerkstelligen, dass man 10 g Butter in tarirter Schale abwägt, in welcher sich eine getrocknete Spirale von Filtrirpapier befindet, und bei 100° trocknet. Die geschmolzene Butter wird vom Papier aufgesogen und trocknet auf diese Weise rasch. Zur *Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren* nach Reichert-Meissl beschreibt Verf. ausführlich eine Methode, die sich genau an die seinerzeit von Sendtner bezw. Nilson beschriebenen Modificationen anschliesst.

Statt die abgeschiedenen *unlöslichen Fettsäuren* auf einem Filter zu sammeln, zieht es Ch. E. Cassal[2]) vor, ihre Abscheidung in einem kugelförmigen Scheidetrichter vorzunehmen, dessen Wandungen so dünn sind, dass man ihn in einem Wasserbade erwärmen kann. Man spült die Seife in den mit Salzsäure beschickten Trichter, lässt, am besten über Nacht, absetzen, zieht die wässerige Flüssigkeit ab, wäscht mehrmals mit Wasser, lässt die unlöslichen Fettsäuren in eine Platinschale fliessen, spült mit Aether nach, verjagt den Aether und wägt.

Eine *neue Methode der Fettuntersuchung* von W. Fahrion[3]) gründet sich auf die chemische Zusammensetzung der Fette — directe Oxydation der Fette mit Chamäleon in alkoholischer Lösung in der Wärme.

Carl Micko[4]) hat die *Kreis'sche Methode der Butterprüfung*, bei welcher das Butterfett nicht mit alkoholischem Kali, sondern mit conc. Schwefelsäure verseift wird, einer Nachprüfung unterzogen und gefunden, dass beim Vermischen des Butterfettes mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,825 — entgegen der Behauptung von Kreis — schon bei gewöhnlicher Temperatur bedeutende Mengen schwefliger Säure sich bilden, welche sich nach wenigen Minuten durch den stechenden Geruch bemerkbar machen. Wenn Kreis dennoch günstige Resultate mit seiner Methode erhielt, so mag das daran liegen, dass er einen viel grösseren Kolben zum Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren benutzte, als das Verfahren von Reichert-Meissl vorschreibt; die Grösse des Destillationskolbens zur Ermittlung der Reichert-Meissl'schen Zahl ist aus nahe liegenden Gründen durchaus nicht gleichgültig. Bei Verwendung eines Destillationskolbens in der von Meissl vorgeschriebenen Grösse fand Micko bei genauer Befolgung des von Kreis angegebenen Verfahrens im Destillat 0,0432 g schwefliger Säure, entsprechend 13,5 cc $^1/_{10}$ Normallauge; das Vorhandensein einer so grossen Menge schwefliger Säure im Destillat, wodurch die Reichert-Meissl'sche Zahl enorm erhöht wird, lässt das Verfahren in der von Kreis angegebenen Form unbrauchbar erscheinen. Micko

1) Rev. internat. falsif. VI, 63—65. 2) Anal. XVIII, 44; durch Chem. Centralbl. LXIV, 1893, Bd. I, 446. 3) Chem. Ztg. 1893, 610. 4) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apoth.-Vereins 1893, 83.

hat deshalb Versuche angestellt, die schweflige Säure durch oxydirende Substanzen (Kaliumdichromat, Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat) vor der Destillation zu beseitigen und gefunden, dass hierzu Kaliumdichromat geeignet ist, welches schon in der Kälte die schweflige Säure fast sofort in Schwefelsäure überführt, dagegen die Fettsäuren, wenigstens in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, erst nach längerer Einwirkung angreift. Beim Erhitzen tritt selbstverständlich ebenfalls eine Oxydation der Fettsäuren ein, wenn das Kaliumdichromat im Ueberschuss angewendet wurde. Da nun der Endpunct der vollständigen Oxydation der schwefligen Säure nur auf eine umständliche Weise bestimmt werden könnte, wurde ein gewisser Ueberschuss an Kaliumdichromat der Flüssigkeit zugesetzt, um sicher zu sein, dass alle schweflige Säure oxydirt ist, und nur eine Ferrosulfatlösung zufliessen gelassen, um die noch vorhandene Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Das Verfahren gestaltet sich darnach wie folgt: 5 g Butterfett werden in einem Kolben von 300 cc Inhalt abgewogen, bei möglichst niederer Temperatur im geschmolzenen Zustande erhalten und nun 10 cc einer aus 97 g concentrirter Reagensschwefelsäure und 3 g Wasser bereiteten Mischung unter Kühlung hinzugefügt mit der Vorsicht, dass das Fett nicht an den Kolbenwandungen erstarrt. Das Butterfett löst sich auf diese Weise sofort in der Schwefelsäure auf. Man vertheilt das Gemisch durch Drehen an den Kolbenwandungen, um eine möglichst gleichmässige Mischung zu bewirken, und setzt sodann den Kolben in ein Wasserbad von 32—35° C. Nach 15 Minuten wird derselbe herausgenommen und unter Kühlung und stetem Umrühren 125 cc destill. Wassers zugesetzt. Dem auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten Gemisch fügt man 4 cc einer 4%igen Kaliumdichromatlösung hinzu, schüttelt gut durch und lässt nach 3—5 Minuten soviel einer Ferrosulfatlösung aus einer Bürette hinzufliessen, bis sich durch die Tüpfelprobe mittels Ferricyankalium ein kleiner Ueberschuss an Ferrosulfat ergiebt. Die erhaltene Flüssigkeit, das Butterfett und die 10 cc Schwefelsäure abgerechnet, wird mit destill. Wasser bis zum Gesammtvolum von 150 cc ergänzt, und nach Zusatz von Bimsteinstückchen 110 cc abdestillirt. Aus den erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, dass die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl nach diesem Verfahren ebenfalls brauchbare Resultate ergiebt; die Methode hat zudem den Vortheil, dass sie gestattet, eine grössere Anzahl von Proben neben einander rasch und bequem untersuchen zu können. — Die Angabe von Kreis, dass Margarin nach der Schwefelsäuremethode eine auffallend höhere Meissl'sche Zahl ergiebt und dass diese Erhöhung auch auf die Gemische mit reinem Butterfett übertragen wird, kann Micko nicht bestätigen; jedenfalls ist die Ursache hiervon in der Bildung von schwefliger Säure und in dem Uebergehen derselben in das Destillat zu suchen.

Um die störende schweflige Säure fortzuschaffen, schlägt

Pinette[1]) vor, die schweflige Säure durch Oxydation mittels *Kaliumpermanganat* vor der Destillation unschädlich zu machen. Man fügt zu 5 g geschmolzenem und filtrirtem Butterfett unter stetem Drehen des das Fett haltenden Kolbens 10 cc concentrirte Schwefelsäure hinzu. Das Butterfett löst sich sofort unter Hellbraunfärbung des Ganzen und Entwickelung von schwefliger Säure. Wenn das Gemenge klar und durchsichtig geworden ist, verdünnt man sofort mit 150 cc Wasser und giebt von einer conc. Lösung von Kaliumpermanganat so lange hinzu, bis die rothe Farbe nach dem Umschwenken einige Secunden anhält. Es ist dann der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden und dieselbe sicher vollständig oxydirt. Dann destillirt man, wie bei Reichert-Meissl 110 cc ab.

Carl Micko[2]) hat bereits vor Pinette die Möglichkeit der Anwendung des Kaliumpermanganats ins Auge gefasst, aber gefunden, dass dasselbe als Oxydationsmittel in diesem Falle wenig geeignet sei, weil es viel zu energisch einwirke, d. h. weil eine Oxydation der Fettsäuren vor sich gehe, während unoxydirte schweflige Säure sich in den Fettklümpchen eingeschlossen vorfinde.

A. Prager und J. Stern[3]) suchten die schweflige Säure mittels eines Luftstromes, wie dies bei der Meissl'schen Methode zur Entfernung des Alkohols von vielen Seiten vorgeschlagen, zu verjagen. Dies gelang nicht vollständig, daher sie etwa 10 Minuten lang noch Kohlensäure durch die mit 100 cc Wasser verdünnte Flüssigkeit leiteten; sodann wurde die Kohlensäure wieder durch Einleiten von Luft verdrängt und die am Einleitungsrohr haftende Flüssigkeit mit 50 cc Wasser in den Kolben zurückgespült.

P. Schatzmann und H. Kreis[4]) machen darauf aufmerksam, dass die zur *Verseifung von Fetten zu verwendende Schwefelsäure* zunächst mit reiner Butter und mit Oleomargarin ausprobirt werden muss. Soll sie brauchbar sein, so muss sie, nach Vorschrift verwendet, Butter sofort, Oleomargarin aber erst nach 2—3 Minuten klar lösen. Die von den Verf. verwendete Schwefelsäure enthält 91,53 % H_2SO_4. Diese Säure giebt bei vorschriftsmässigem Arbeiten brauchbare Meissl'sche Zahlen — eine Oxydation der schwefligen Säure, oder ein Abblasen derselben ist sodann ganz überflüssig. Dagegen fanden die Verf., dass die von Pinette (s. oben) vorgeschlagene Modification (Zusatz von Kaliumpermanganat vor der Destillation) bei Verwendung der richtigen Säure viel zu niedrige Zahlen giebt.

A. Prager und J. Stern[5]) erhielten mit der von Kreis (siehe oben) vorgeschriebenen Concentration der Schwefelsäure bei reiner Butter nunmehr auch zufriedenstellende Resultate; da-

1) Chem. Ztg. 1893, 395. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, No. 10. 3) Chem. Ztg. 1893, 468. 4) ebenda 544. 5) ebenda 880.

gegen fanden sie, dass sich bei Zusatz von Margarin zur Butter die Zahlen im Vergleich zu den Meissl'schen um so bedeutender erhöhen, je grösser dieser Zusatz gewählt wurde. Ein Abblasen der schwefligen Säure halten sie nach wie vor für nicht überflüssig.

Die Vorschrift zur *Verseifung der Fette* lautet in der Regel dahin, dass man das Fett, in starkem Alkohol gelöst, mit Kalihydrat bezw. Natriumhydrat in Substanz oder einer Lösung desselben in starkem Alkohol kochen solle, häufig findet sich noch der Zusatz „am Rückflusskühler". Dem gegenüber hat E. Salkowski [1]) beobachtet, dass unter bestimmten Bedingungen, von welchen die Anwendung eines schwächeren Alkohols die Hauptsache ist, die Verseifung fast momentan erfolgt. 50 g Fett löst man im Kolben unter Erwärmen in 50 cc 90volumprocentigen Alkohols. Andererseits löst man in einer Schale 15 g Kalihydrat in 10 cc Wasser, giesst die Lösung in einen Kolben und spült die Schale mit 50 cc 90volumprocentigen Alkohols nach. Erhitzt man nun beide Lösungen zum beginnenden Sieden, giesst alsdann die alkoholhaltige Kalilösung in die heisse Fettlösung, oder umgekehrt und schüttelt durch, so erfolgt die Verseifung so gut wie momentan, und zwar vollständig; es können höchstens Reste der Fettlösung, welche mit der Kalilösung nicht in Berührung gekommen sind, bei einmaligem Umschütteln der Verseifung entgehen.

Die bereits von andern Chemikern gemachte Wahrnehmung, dass Butter von antipodischen Kühen höhere *Reichert'sche* Zahlen geben, als von Kühen dieser Hemisphäre, fand Droop-Richmond [2]) bestätigt. Drei Proben Neuseeland-Butter gaben die Zahlen 32,1, 31,7 und 32,8.

Die *Frage, innerhalb welcher Grenzen die Reichert-Meissl'sche Zahl reiner Butter schwanken könne*, ist in den letzten Jahren der Gegenstand zahlreicher Versuche gewesen. Während ursprünglich Reichert selbst die Zahl 28 als Minimum angegeben hat, wurde von der freien Vereinigung bayerischer Chemiker als unterste Grenze 26 angenommen, und seitdem im Interesse einer gerechten Beurtheilung der Butter ein noch niedrigerer Grenzwerth verlangt. Da H. Kreis [3]) mehrfach Butterproben bündnerischer Abstammung mit Reichert-Meissl'schen Zahlen unter 26 begegnet waren, bei denen eine Verfälschung kaum angenommen werden konnte, wurde es ihm ein Bedürfniss, sich nunmehr durch eine ausgedehnte Versuchsreihe über die Schwankungen der Reichert-Meissl'schen Zahl speciell bei Bündnerbutter zu orientiren. Durch seine Versuche finden die Angaben von Schrodt und Henzold, dass die Reichert-Meissl'sche Zahl nur vom Stande der Lactationszeit abhängt, eine weitere Bestätigung, da alle Butterproben, die eine 30 übersteigende Zahl gaben, von frischgekalbten Kühen stammten. Was zunächst den Fett- und

---

1) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1893, 467. 2) Chem. Ztg. 1893, 11.
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.; durch Pharm. Centralh. 1893, 12.

Wassergehalt betrifft, so wurden als extreme Werthe folgende gefunden:

	Minimum:	Maximum:
Fett . . .	83,9 %	91,7 %
Wasser . .	6,8 „	15,0 „

Die Reichert-Meissl'schen Zahlen schwankten von **21,1** bis 34,4; sie wurden gefunden

unter 22	bei 3	Proben	= 4 %,
von 22,1—24	„ 18	„	= 24 „
„ 24,1—26	„ 24	„	= 32 „
„ 26,1—30	„ 17	„	= 22,6 „
über 30	„ 13	„	= 17,3 „

Aus der Zusammenstellung der Monatsmittel ergiebt sich:

Decbr.	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.
30,3	27,9	28,6	25,4	24,9	23,4	24,1	24,7	23,7	22,7	25,2	30,0

W. F. Morse[1]) erhielt bei zwei Butterproben, die von einzelnen Kühen stammten, *abnorm niedere Meissl'sche Zahlen*, nämlich 11,2 und 16,5. Die Jodzahlen waren 36,0 und 39,6. Beide waren sehr fest, blass von Farbe und hatten einen sehr an Talg erinnernden Geruch. Als Ursache dieser abnormen Eigenschaften erscheinen das vorgerückte Lactationsstadium und das Baumwollsamenmehl im Futter. Fütterungsversuche zeigten, dass die Werthe für flüchtige Säuren zwischen weiteren Grenzen als die für die Jodzahl schwanken. Die mit 9 Kühen und über 100 Butterproben angestellten Untersuchungen ergaben als weiteste Grenze für flüchtige Säuren bei einer Kuh 11,2 bis 32,4 und als nächst weiteste Grenze 17,6—33,1. Für die Jodzahl wurden bei einer Kuh Werthe von 30,1—44,8 und für drei andere Kühe fast in ebenso grossen Grenzen schwankende Zahlen erhalten. Die äussersten Grenzen für alle Analysen waren 11,2 und 33,9 für flüchtige Säuren, sowie 24,2 und 44,8 für die Jodzahl.

Gegenüber den Beobachtungen über den unter Umständen *abnorm niederen Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren* weist A. Könyöki[2]) darauf hin, dass diese niederen Werthe für die Beurtheilung der Verkaufsbutter kaum Werth besitzen, da diese in den seltensten Fällen aus der Milch von nur einer Kuh bereitet wird, vielmehr zum weitaus grössten Theile hierzu das Milchgemenge mehrerer Thiere dient; die eventuell vorkommende, abnorm zusammengesetzte Butter aus der Milch eines Thieres wird somit durch Mengen mit normal zusammengesetzter Butter die Reichert-Meissl'sche Zahl nicht wesentlich beeinflussen, um so weniger als nach bisheriger Beobachtung reine unverfälschte Butter selbst eine Reichert-Meissl'sche Zahl von 34 aufweisen kann. In Berücksichtigung dieser Thatsachen hält Verf. daran fest, Butter mit mehr als 26 für unverfälscht, solche mit 25,5 bis 26 als verdächtig zu bezeichnen. Unter 25,5 liegt jedoch eine Verfälschung

1) Chem.-Ztg. 1893, 79. 2) Zeitschr. f. Nahrungsm., Hyg. u. Waarenk. 1893, 53.

vor. Bei Bauernbutter, d. h. solcher, welche aus der Milch von nur einer Kuh bereitet wurde, bezeichnet er jene als verdächtig, deren R.-M.'sche Zahl zwischen 24—26 liegt, jene unter 24 aber als verfälscht.

Mit Bezug auf die Bischoff'sche Angabe, dass *Butter leicht von Margarine zu unterscheiden* sei, daran, dass das Fett ersterer leicht klar schmelzen soll, letzteres nicht, berichtet P. Soltsien[1]) über eine unzweifelhaft reine Butter (Reichert-Meissl'sche Zahl 32,5; spec. Gew. des Fettes bei 100° C. 0,867), die auch bei längerem Erwärmen kein klar schmelzendes Butterfett enthielt.

Auch E. Reich[2]) will die *Butter-Schmelzprobe* nur als Vorprüfungsmethode anerkannt wissen. Entscheidend bleibt in jedem Falle die chemische Analyse.

Zum *Nachweis der verschiedenen Fälschungen der Butter;* von R. Brullé[3]).

Zum *Nachweis von Margarine, Schweinefett oder Talg in der Butter* empfiehlt A. Cavalli[4]) folgendes Verfahren:

Ungefähr 4 g der durch Schmelzen und Filtriren gereinigten Butter werden in einem Reagensglas mit 0,5 g Kupferspähnen und 1 cc Salpetersäure (spec. Gew. 1,42 = 42° B.) versetzt. Das Ganze wird hierauf im lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt und die nun auftretende Färbung beobachtet.

a) Reine Butter nimmt zunächst eine mehr oder weniger gelbgrünliche Farbe an, welche nach und nach schwächer wird und nach einer Stunde eine schwache schmutzig gelbgrüne Farbe zeigt. Nach dem Erkalten ist die Masse dunkel grüngelblich.

b) Reine Margarine. Die anfänglich auftretende blassgelbe Farbe wird allmählich intensiver, sodass nach ca. $^3/_4$ Stunden eine orangegelbe, nach $1^1/_2$ Stunden eine röthliche Farbe entsteht.

c) Mischung von Naturbutter mit Margarine. Je nach der Menge des in der Butter enthaltenen fremden Fettes wird die gelbe Farbe mehr oder weniger intensiv, bis zum Orangegelb. Bis zu einem Margarinegehalt von 20% konnte der Verfasser noch eine deutliche Färbung beobachten; nach dem Erkalten tritt dieselbe noch mehr zu Tage, indem selbst geringere Mengen dem Gemisch dann eine intensiv gelbe Farbe verleihen.

d) Mischung von Naturbutter mit Schweinefett. Eine halbe Stunde nach dem Einsetzen des Reagensglases ins Wasserbad bemerkt man eine röthliche Farbe, welche nach und nach intensiver wird. (Noch deutlich bei 10%.) Reines Schweinefett wird bei obiger Behandlung roth bis schwarz.

e) Mischung von Naturbutter mit Rindstalg. Man sieht keine deutliche Färbung. Dagegen gelang es dem Verfasser, derartige Verfälschungen nachzuweisen durch Beobachtung der Zeit, in welcher das erkaltende Gemisch soweit consistent geworden ist, dass man das Reagensglas umdrehen kann, ohne dass das Fett ausläuft; das geschieht bei reiner Butter nach 35 Minuten, bei einem Gehalt von 12% Rindstalg nach 25 Minuten. Die äussere Temperatur ist zu 14° angenommen.

Zu bemerken ist, dass vorgeschrittene Ranzidität die Resultate etwas beeinträchtigt.

Die von F. Gantter angegebene Schwefelsäureprobe, um Cottonöl im Schweinefett nachzuweisen (s. Abschnitt „Fette und

1) Pharm. Ztg. 1893, 130. 2) Milchztg. 1893, 787. 3) Compt. rend. 1893, 1255. 4) Pharm. Ztg. 1893, 705.

Oele") lässt sich auch zur Prüfung und *Unterscheidung des Butterfettes von Margarin* verwenden. Zur Herstellung des letzteren wird vorzugsweise Erdnussöl genommen, welches sich bei der Schwefelsäureprobe dunkelbraunroth färbt, während reines Butterfett nur strohgelb bis rothgelb wird. Der Unterschied ist so empfindlich, dass noch 1 % Erdnussöl im Butterfett erkannt werden kann. — Gantter [1]) verlangt: Reines Butterfett darf sich bei der Schwefelsäureprobe nur strohgelb bis rothgelb färben; es darf keine höhere Jodzahl als 16 zeigen.

Die *Methode der Erwärmung von Butter durch Schwefelsäure zum Nachweis von Kunstbutter* (eine Anwendung der Methode Maumené) ist kein untrügliches Mittel zur Entdeckung von Margarin. Wie E. Hairs [2]) fand, schwankt die Erwärmung mit echter Butter constant zwischen 24 und 28°, diejenige mit Kunstbutter, obwohl immer viel höher, zwischen 31 und 49°.

E. Laves [3]) schlägt eine *Modification des König-Hart'schen Verfahrens zur Bestimmung der Fettsäuren* in der Butter vor.

Bei *Anwendung des Amagat und Jean's Oleorefractometers* ist, wie H. Droop-Richmond [4]) gefunden hat, sehr auf die Beschaffenheit des Normalöles zu achten und dieses muss sehr häufig ausgetauscht und der Nullpunct des Apparates jeden Tag von einer Reihe von Bestimmungen mit einem typischen Oel fixirt werden. Butter muss 20° wärmer als die Beobachtungstemperatur eingefüllt und die Beobachtung erst gemacht werden, wenn die beiden Thermometer in der Butter und im Normalöl genau die gleiche Temperatur zeigen, da Temperaturverschiedenheit die Resultate fehlerhaft macht. Zeigt die Butter Werthe zwischen 28 und 34 im Oleorefractometer, so ist die weitere Prüfung nach Reichert nicht nöthig, da die Butter normal ist. Ueber 34 liegt der Verdacht einer Vermengung mit Cocosnussöl vor, unter 28 ist der Butter wahrscheinlich Margarine beigemengt. In beiden Fällen muss zur genaueren Feststellung die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren vorgenommen werden. Unter 20 enthält die Butter mindestens 50 % Margarine und dann ist eine Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren überflüssig.

Ueber die *Anwendung des Zeiss'schen Butterrefractometers bei der Untersuchung von Butter* berichtet H. Mansfeld. [5]) Derselbe ist der Ansicht, dass das Instrument zur Vorprüfung geeignet sei, behufs Auswahl verdächtiger Buttersorten. Das Princip des Apparates beruht auf der Bestimmung des Brechungsexponenten einer dünnen, zwischen 2 Prismen befindlichen und von Aussen erwärmten Fettschicht. Reines Butterfett zeigt bei 45° C. in der

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1893, 411. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1893, April. 3) Arch. Pharm. 1893, 356. 4) Analyst. XVII, 221; Chem. Centralbl. 1893, I, 128. 5) Vortrag auf der 12. Jahresvers. d. fr. Vereinig. bayer. Vertr. d. angew. Chem., 21; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 317; Beschreibung des Apparats auch in Apoth. Ztg. 1893, 48.

Regel eine Ablenkung von 14 bis 15° nach links. Verf. macht jedoch auch auf Schattenseiten des Apparates aufmerksam.

Die *verschiedenartige Löslichkeit reiner Butter und der zu ihrer Verfälschung dienenden Substanzen in Alkohol* benutzte A. Houzeau [1]) zu einem neuen Prüfungsverfahren.

du Roi [2]) macht folgende praktischen Vorschläge *zur Verhinderung der Verfälschung von Butter:* Verbot des Färbens der Margarine mit einem der Natur-Butter ähnlichen Farbstoffe, dagegen Färben mit einem anderen Farbstoffe, Verbot der Verwendung von Milch oder Rahm bei Herstellung der Margarine. möglichste Einschränkung des Zwischenhandels und regelmässige Controlle des Butterhandels, gesetzliche Feststellung des höchstzulässigen Wassergehaltes der Butter (15 %).

E. Krampelmeyer [3]) bringt werthvolle Ergänzungen zu den bisherigen Erfahrungen über den *Lecithingehalt der Butter.* Um bei der Bestimmung der dem Lecithin entstammenden Phosphorsäure nicht auch jene der Salze der Butter mit herein zu bekommen, nahm Verf. die Bestimmung im filtrirten Fett vor. Er fand daher den Lecithingehalt wesentlich geringer, zu 0,017 %, als Beilstein, welcher denselben nach Schmidt-Mühlheim auf 0,15 bis 0,17 % angiebt.

Die Bezeichnung *Holbutto* (zusammengezogen ans „Holländische Butter-Compagnie") für Holländische Margarine hat der Dresdener Stadtrath den betreffenden Verkäufern verboten, weil diese Bezeichnung über die Natur der Waare ganz im Unklaren lässt. [4])

Eine Probe *Ziegenbutter* enthielt nach einer Analyse von E. Gutzeit [5]):

Wasser	8,2 %	Spec. Gew.	1,8652
Fett	86,5 „	Schmelzpunct	35,4° C.
Kochsalz und Asche	3,7 „	Hehnersche Zahl	86,2 %
Proteïnstoffe	0,9 „	Reichert'sche Zahl	25,2 cc
Kohlehydrate	0,7 „	Jodzahl	26,7 %

Fette und Oele.

Ueber die *qualitativen Reactionen zur Prüfung der fetten Oele* haben G. de Negri und G. Fabris [6]) umfangreiche Untersuchungen angestellt.

Ueber eine *Modification des Lux'schen Verfahrens zum qualitativen Nachweis von fetten Oelen in Mineralöl* berichtete Ruhemann. [7])

Zu *Muter's Methode der Analyse von Fetten und Oelen* giebt J. Lane [8]) folgende Modification. Um das Filtriren des unlöslichen Bleistearats zu erleichtern, fällt man die Bleiseifen in einem Erlenmeyer'schen Kolben und kühlt unter beständigem Um-

---

1) Compt. rend. 1893, 952. 2) Molkereiztg. 1893, 50. 3) Landwirthsch. Versuchsst. 1893, 437. 4) Pharm. Centralh. 1893, 700. 5) Milchztg. 1893, 756. 6) Publ. del Labor. Chim. Centr. delle Gabelle; II. Parte Gli Olii 1893. 7) Chem. Ztg. 1893, Rep. 91. 8) Journ. Amer. Chem. Soc. XV, 110; durch Chem. Centralbl. 1893, II, 396.

schwenken in fliessendem Wasser, wodurch der Niederschlag an den Wänden haften bleibt und leichter durch Decantiren gewaschen werden kann. Darauf kocht man mit Aether am Rückflusskühler und lässt vollständig abkühlen, weil das Bleistearat in heissem Aether löslich ist und und sich erst beim Abkühlen ausscheidet. Durch das Kochen werden die unlöslichen Bleiseifen in ein Pulver übergeführt, welches leichter abzufiltriren und auszuwaschen ist.

Beiträge zur Analyse der flüssigen Fette lieferte W. Fahrion.[1])

Ueber *Versuche zur Herstellung einer haltbaren Jodquecksilberchloridlösung zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl* berichtete P. Wellmans.[2])

Auf Grund der von F. Gantter[3]) angestellten Versuche unterliegt es keinem Zweifel, dass das Quecksilberchlorid bei der Hübl'schen Methode in die Reaction eingreift, und dass daher die nach derselben gefundenen Jodzahlen nicht das wahre Jodadditionsvermögen der Fette ausdrücken. Selbst gesättigte Eettsäuren (Laurinsäure, Stearinsäure) konnten bei Gegenwart von $HgCl_2$ Jod absorbiren. — Verf. schlägt deshalb eine andere Methode vor, nach welcher man in einer titrirten Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff eine gewogene Menge Fett löst, die Lösung 50 Stunden stehen lässt und dann den Titer der Jodlösung bestimmt. Zur Ausführung sind erforderlich: 1. Normaljodlösung: 10 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff auf 1 l gelöst. 2. Normalthiosulfatlösung: 19,528 g Natriumthiosulfat gelöst in Wasser auf 1 l, entsprechend 10 g Jod. Bei reinen Materialien entsprechen die Lösungen sich genau; event. wird festgestellt, wieviel cc Thiosulfatlösung 1 cc Jodlösung = 10 mg Jod entsprechen. — Zur Ausführung des Verfahrens wägt man von trocknenden Oelen und überhaupt solchen mit hoher Jodzahl 100 mg, von den übrigen 200 mg in ein gut schliessendes Stöpselglas mit Hülfe einer zur Kapillare ausgezogenen Pipette. Zu der abgewogenen Oelmenge giebt man dann genau 50 cc Jodlösung = 500 mg Jod und schüttelt bis zur völligen Lösung des Oeles. Um eine Verflüchtigung des Jods zu verhindern, giebt man etwas Wasser hinzu, so dass die Jodlösung einige mm hoch bedeckt ist, verschliesst gut und lässt 50 Stunden ruhig stehen. — Dann titrirt man nach vorherigem Zusatz von Stärkelösung mit Thiosulfatlösung. Die Differenz zwischen der Zahl der vor und nach der Einwirkung für die 50 cc Jodlösung nöthigen bezw. gebrauchten cc Thiosulfatlösung giebt die Milligramme an absorbirtem Jod an. Die Jodzahl selbst wird ausgedrückt durch die Milligramme Jod, welche von 100 mg Fett absorbirt werden.

Die *Hübl'sche Jodadditionsmethode* schlägt E. Dieterich[4]) vor, in folgender Weise auszuführen: „Man bringt 3—4 g des zu untersuchenden Oeles in ein kleines etwa 10 cc fassendes Arznei-

1) Chem. Ztg. 1893, 434. 2) Pharm. Ztg. 1893, 219. 3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 178 u. 181. 4) Helfenb. Annal. 1892, 3.

gläschen mit breitem Rande und lässt, nachdem man das Gewicht des Gläschens mit Inhalt genau festgestellt hat, von den nichttrocknenden Oelen 7—8 Tropfen (etwa 0,3 g), von den trocknenden 5—6 Tropfen (etwa 0,2 g) in eine 500—700 cc fassende Flasche mit sehr gut eingeschliffenem Glasstopfen fallen. Durch Zurückwiegen des Gläschens stellt man das Gewicht des Oeles ganz genau fest. Hat man die Jodzahl eines festen Fettes zu bestimmen, so bringt man 3—4 g desselben in eine kleine Schale oder ein kleines Becherglas, stellt das Gewicht der Schale oder des Becherglases mit Fett genau fest und bringt 0,3—0,4 g mit einem Glasstabe in die betreffende Flasche. Das Oel bezw. Fett löst man in 20 cc Chloroform, setzt bei nicht trocknenden Oelen und bei festen Fetten 20 cc, dagegen bei trocknenden Oelen 30 cc Jodlösung, von der 20 cc 30—36 cc $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung entsprechen, hinzu und stellt 24 Stunden gut verschlossen bei Seite. Ist die Jodlösung schwächer, so hat man entsprechend mehr zu nehmen. Ausserdem bringt man noch je 20 cc Jodlösung in zwei Glasstöpselflaschen, welche gleichfalls 500—700 cc fassen, setzt je 20 cc Chloroform hinzu und titrirt die eine, nachdem man 20 cc Jodkaliumlösung (1 : 10) und 200 cc Wasser hinzugesetzt hat, sofort, während man die andere auch 24 Stunden gut verschlossen bei Seite stellt. Die Jod-Chloroform- und die Jod-Oel- oder Jod-Fett-Chloroform-Mischung schwenkt man während der 24 Stunden einige Male um. Nach Ablauf dieser Zeit setzt man je 20 cc Jodkaliumlösung und 200 cc Wasser hinzu und titrirt den Jodüberschuss mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-Lösung zurück."

Dieterich hat die neuerdings von mehreren Seiten über die Hübl'sche Jodadditionsmethode veröffentlichten Arbeiten einer Nachprüfung unterzogen. Die von Holde (Chem. Ztg. 1892, 1176) aufgestellte Forderung, bei Bestimmung der Jodzahl einen Ueberschuss von 75 % zu verwenden, hat Dieterich schon früher (s. Jahresber. 1892) zurückgewiesen; der grosse Jodüberschuss ist unnöthig und sogar nachtheilig, da der Fehler, welcher in Folge der Abnahme des Titers der Jodlösung entsteht, dadurch nur vergrössert wird. — Die Angabe von Fahrion (Chem. Ztg. 1892, 1472), dass Chloroform nicht immer indifferent gegen Jodlösung sei, hat Dieterich zu bestätigen nicht Gelegenheit gehabt, immerhin ist in der obenstehenden Vorschrift der Möglichkeit eines solchen Falles Rechnung getragen. Gegen die von Fahrion ausgesprochene Vermuthung, dass die mit der Hübl'schen Jodlösung erhaltene Jodzahl nicht das wirkliche Jodadditionsvermögen der Fette und Oele ausdrückt, sprechen die Zahlen, welche mit reiner Oelsäure erhalten wurden (gefunden 89,80 bezw. 90,05, die Theorie verlangt 90,07). Die weitere Angabe Fahrion's, dass der Titer der Hauptlösung unter Umständen weniger rasch abnehme als die im Ueberschuss angewendete Jodlösung, kann dann zutreffen, wenn die Temperatur des Arbeitsraumes erheblichen Schwankungen unterworfen ist, da die Temperatur einer kleinen Menge Flüs-

sigkeit durch derartige Schwankungen naturgemäss rascher und stärker beeinflusst wird, als die einer grösseren, und da Temperaturdifferenzen von ganz erheblichem Einfluss auf die Abnahme des Titers der Hübl'schen Jodlösung sind. — Die mit den von Welmans angegebenen Lösungen erhaltenen Werthe zeigen eine weniger gute Uebereinstimmung als die mit der ursprünglichen Hübl'schen Lösung erhaltenen, und müssen zum Theil sogar als unbefriedigend bezeichnet werden. Hierzu kommt noch, dass das Aufsaugen der neuen Jodlösungen durchaus nicht zu den Annehmlichkeiten gehört, besonders dann, wenn man eine grössere Anzahl Bestimmungen hintereinander ausführt. Aus diesen Gründen kann der Ersatz der alkoholischen Jodlösung durch eine Jod-Essigsäure-Aether- oder Jod-Essigsäure-Essigäther-Lösung nicht empfohlen werden. — Gantter schlägt zur Bestimmung der Jodzahl eine Lösung von 10 g Jod in 1000 cc Tetrachlorkohlenstoff vor, welche er direct ohne jeden weiteren Zusatz auf das Oel einwirken lässt; die Lösung soll haltbar und die Zahlen, welche man nach einer Einwirkungsdauer von 40—50 Stunden erhält, sollen constant sein. Den Titer der Jod-Tetrakohlenstoff-Lösung fand Dieterich sehr beständig, dagegen zeigen die Jodzahlen, welche man mit derselben erhält, selbst nach 40 Stunden noch ganz bedeutende Schwankungen; auch liegen dieselben viel zu niedrig. Das Aufsaugen der Jod-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung belästigt ebenfalls.

Um die neuen *Abänderungsvorschläge der Hübl'schen Methode* zusammenzustellen, soll auch noch des neuesten derselben, des von W. Fahrion [1]) gemachten, gedacht werden. Fahrion löst das Quecksilberchlorid und das Jod statt in Alkohol in Methylalkohol. Diese Lösung ändert ihren Titer ebenfalls aber in geringerem Maass als die äthylalkoholische Lösung. (Es ist also mit dieser neuen Abänderung auch nicht viel gewonnen). Das beste scheint doch Dieterich's Vorschlag zu sein, die Lösungen des Jods und des Quecksilberchlorids in Alkohol (nach dem Hübl'schen Verhältniss) gesondert aufzubewahren, davon jeweilig einen acht Tage ausreichenden Bedarf zu mischen und die Mischung erst nach 24stündigem Stehen zu verbrauchen.

A. Hilger [2]) besprach den *Werth der Hübl'schen Jodzahl* für die Beurtheilung der Fette, fetten Oele und Wachsarten. So sehr Verf. dem Werth dieser analytischen Methode in vielen Fällen bei der Beurtheilung der fetten Oele, Schweinefette u. dgl. das Wort redet, so sehr warnt er vor der allzusehr im Werthe überschätzten Bedeutung derselben bei der Beurtheilung der Reinheit der Wachsarten. Der Vortragende wünscht die Hübl'sche Methode vorläufig noch nicht als Prüfungsmethode in das Arzneibuch aufgenommen.

Die *Unveränderlichkeit der trocknenden Oele bei der Elaïdinreaction* ist nach A. Lidow [3]) nur eine scheinbare. Thatsächlich

1) Chem. Ztg. 1893, 1100. 2) Pharm. Ztg. 1893, 583. 3) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1892, I, 515; durch Ber. d. D. chem. Ges., Ref. 26, 97.

werden auch sie in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert. Das specifische Gewicht erhöht sich bedeutend (bei Leinöl von 0,932 auf 0,971), ebenso wächst die Viscosität und die Verseifungszahl, es fällt die Hehner'sche Zahl und die Jodzahl. Ferner enthalten sämmtliche Oele nach der Behandlung mit salpetriger Säure Stickstoff, und zwar schwankt der Gehalt daran zwischen 1 und 2,5 %. Es erscheint wahrscheinlich, dass eine directe Addition der salpetrigen Säure an die ungesättigten Fettsäuren der Oele stattfindet. Durch Reductionsmittel werden die stickstoffhaltigen Säuren reducirt, dabei sind die Producte verschieden, je nach der Art des Reductionsmittels. Die neuen Säuren enthalten ebenfalls noch Stickstoff, vermuthlich in Form der Amidogruppe.

E. Milliau [1]) beschreibt die nach seinen Erfahrungen empfehlenswerthesten *Methoden zur Prüfung von Fetten und Oelen.*

Nach P. Leonardi [2]) soll sich eine *Verfälschung von Olivenöl mit Ricinusöl* auf die folgende einfache Weise feststellen lassen: „Man schüttelt 10 cc des verdächtigen Oeles kräftig mit 5 bis 10 cc Alkohol (94 bis 100 %) und stellt dann bis zur vollständigen Trennung der beiden Schichten bei Seite. Ist das Olivenöl rein, so ist das Volumen desselben vergrössert und das Alkoholvolumen entsprechend verringert; enthält es dagegen Ricinusöl, so tritt das umgekehrte Verhältniss, d. h. eine Verringerung des Oel- und Vergrösserung des Alkoholvolumens ein. Zur quantitativen Bestimmung verwendet man Alkohol, den man vorher mit Olivenöl gesättigt und filtrirt hat; die Volumenvergrösserung des Alkohols entspricht dann genau der im Olivenöl enthaltenen Ricinusölmenge." Die vorstehende Untersuchungsmethode hat die Chemische Fabrik in Helfenberg bei Dresden schon vor reichlich 11 Jahren benutzt und auch seiner Zeit darüber berichtet.

Bei der *Untersuchung des Olivenöles* beschränkt sich E. Dieterich [3]) wie bisher auf die Jodzahl und die Elaïdinprobe. Die zuerst von Baudouin zum Nachweise von Sesamöl im Olivenöl angegebene Reaction — Rothfärbung einer Zuckersalzsäurelösung durch Sesamöl — wurde geprüft. Dieselbe ist, wenn auch nicht immer als durchaus zuverlässiges, so doch als ganz brauchbares Hülfsmittel bei der Untersuchung des Olivenöles zu empfehlen. Ihre Ausführung geschieht wie folgt: Man löst 0,1 bis 0,2 g Zucker in 20 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,18, fügt 10 cc Oel hinzu und schüttelt kräftig durch. Sesamöl giebt sich durch eine intensive Rothfärbung der sich abscheidenden Zucker-Salzsäurelösung zu erkennen.

V. Oliveri [4]) hat an einer grossen Anzahl Muster *Olivenöls* das Brechungsvermögen mit dem Oleorefractometer von Amagat und Jean, die Verseifungszahl nach Köttstorffer, die Jodzahl nach

1) Journ. Amer. Chem. Soc. XV, 153; durch Chem. Centralbl. 1893, II, 497. 2) Pharm. Centralh. 1893, 705. 3) Helfenb. Annal. 1892, 77. 4) Le staz. sper. agr. ital. 1893, 387; durch Chem. Ztg. 1893, Rep. 180.

Hübl bestimmt. Vergleichende Untersuchungen hat er mit anderen, zur Verfälschung des Olivenöls verwendeten Oelen und mit Mischungen derselben mit Olivenölen angestellt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	Ablenkung		Verseifungszahl		Jodzahl	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Olivenöl . . .	0	2	190,5	195	79	83,2
Baumwollsamenöl	18		191	195,5	104	108
Sesamöl	15,5		189	190,5	105	107
Colzaöl	26,5		177	178,0	99	106
Erdnussöl . . .	7,5		191	196,0	101	105
Mohnöl	28,5		192	195,0	133	138

Für die grösste Zahl der Muster des Olivenöls schwankte die Ablenkung nur zwischen + 1 und + 1,50. Für die Mischungen von m- bezw. n-procentigen Theilen zweier Oele, deren Ablenkungen bezw. D und D_1 sind, wird (wie voraussichtlich) die Ablenkung durch $\frac{m}{100} D + \frac{n}{100} D_1$ ausgedrückt. So ergab eine Mischung von 80 Th. Olivenöl mit 20 Th. Baumwollensamenöl, deren Ablenkungen 1 bezw. 18 waren, eine Ablenkung $\frac{80}{100} + \frac{20}{100} 18 = 4,4$. Die Ablenkungen der Mischungen des Olivenöls mit nicht zu kleinen Mengen der oben genannten Oele gehen fast immer über 2, d. h. über die höchste Grenze der Ablenkung des Olivenöls hinaus. Bei Verfälschungen mit Erdnussöl, sei es auch in bedenklichen Mengen, kann indess diese Grenze nicht überschritten werden; so giebt z. B. eine Mischung von 25 % Erdnussöl und 75 % Olivenöl (Ablenkung 0,25) die Ablenkung 2. Das Oleorefractometer kann daher nicht immer eine Verfälschung mit Erdnussöl erkennen lassen. Aus der Tabelle ist auch ersichtlich, dass die Verseifungszahl nur im Falle der Verfälschungen mit Colzaöl verwerthet werden kann. Die Verfälschungen mit den oben genannten Oelen können dagegen durch die Jodzahl entdeckt werden, da diese von allen diesen Oelen wesentlich vergrössert wird.

Ueber die *Anwendung des Furfurols als Reagens zur Erkennung des Sesamöles in Oelmischungen;* von V. Villavecchia und G. Fabris.[1] Unter Hinweis auf ihre frühere Publication (s. Jahresber. 1892) wird der Baudouin'schen Reaction der Vorzug gegeben. Es gelang den Verfassern aus dem Sesamöl neben einem höheren Alkohol von der Formel $C_{25}H_{44}O$ (Schmelzp. 137°) und einem krystallisirenden Körper von der Formel $C_{11}H_{12}O_3$ (Schmelzpunct 123°), den sie Sesamin nennen, auch den bei der Baudouin'schen Reaction färbenden Körper zu isoliren. In einer nächstfolgenden Abhandlung gedenken sie über diese Körper näher zu berichten. Bei der Einwirkung der Säure auf Zucker wird auch Furfurol gebildet, das als hauptsächlichster Factor der Farbenreaction anzusehen ist. Die Verf. wenden nun an Stelle

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 505.

des Zuckers Furfurol in Verdünnungen von 2 g auf 100 cc Alkohol an und verfahren wie folgt: zu 0,1 cc der Furfurollösung giebt man 10 cc Oel und dann 10 cc Salzsäure (1,19 sp. G.), schüttelt eine halbe Minute lang und lässt dann stehen. Bei Gegenwart von Sesamöl (bis zu 1 % herab) ist die am Boden sich abscheidende wässerige Lösung entschieden carmoisinroth, im anderen Falle bleibt sie farblos oder nimmt höchstens eine schmutziggelbe Farbe an. Oder man nimmt an Stelle von 10 cc Salzsäure nur 1 cc und fügt nach dem Schütteln noch 10 cc Chloroform zur Lösung des Oeles zu. Im letzteren Falle hat man die Färbung der auf dem Chloroform schwimmenden wässerigen Flüssigkeit zu sehen.

G. Morpurgo[1]) bespricht die verschiedenen Prüfungsmethoden zum *Nachweis von Sesamöl* und kommt zum Ergebnisse, dass die Baudouinsche Reaction in der modificirten Fassung von Villavechia und Fabris, welche den Zucker durch Furfurol ersetzen, ganz specifisch für das Sesamöl ist.

Zum *Nachweis von Sesamöl im Olivenöl* empfiehlt Musset[2]) folgendes Verfahren: In ein gewöhnliches Medicinglas von 15 g Inhalt giebt man 10 g des zu prüfenden Oeles, dazu ein Stückchen mit Filtrirpapier abgetrockneten Phosphors von etwa 0,1 g Gewicht, verkorkt dasselbe, stellt zum Lösen des Phosphors in ein Wasserbad und lässt erkalten. Nun wird der Stopfen durch etwas lockere Watte ersetzt und das Glas in einer Temperatur, bei welcher das Oel nicht dick wird, stehen gelassen. Der Phosphor oxydirt sich, die gebildeten Säuren ziehen Feuchtigkeit an, schlagen sich am oberen Rande des Oeles nieder und rinnen von da in schmalen, mit blossem Auge schlecht, mit einer guten Lupe gut erkennbaren Streifen an der Glaswand herab. Ist das Olivenöl rein, so treten nach 24 Stunden weisslich trübe Streifen auf, welche nach 48 Stunden fast vollständig herabgeronnen sind und am Boden einen schmalen, ganz klaren Ring von gelbbrauner Farbe bilden. Enthält das Olivenöl 10 % Sesamöl, so sind die Streifen nach 24 Stunden noch weisslich trübe, wenn man mit der Lupe gerade darauf sieht, während diejenigen Streifen, welche an den Seiten des Gesichtsfeldes liegen, sehr deutlich gelb erscheinen. Nach 48 Stunden sind alle Streifen gelb und brauchen fast 8 Tage, um vollständig herabzurinnen. Der Ring am Boden besteht deutlich aus 2 Schichten, der unteren des reinen Oeles und einer darüberliegenden, tiefer gefärbten und undurchsichtigen. Enthält das Olivenöl 20 % Sesamöl, so sind die Streifen, sobald sie erkennbar werden, gelb und rinnen nicht mehr vollständig herab. Bei einem Gehalte von 50 % Sesamöl bildet sich an der Oberfläche ein brauner Ring, von welchem braune Streifen abrinnen. An der Oberfläche des Oels bilden sich schwarze Theertropfen. Bringt man zu dem Oele, nachdem sich ein Ring am Boden gebildet hat, 2 cc Ammoniak ohne zu bewegen, so bleibt

1) Pharm. Post 1893, 587. 2) Pharm. Centralh. 1893, No. 49.

dasselbe bei reinem Oele ungefärbt, während es sich bei mit Sesamöl versetztem Olivenöl nach 24 Stunden hell- bis schwarzbraun färbt. — Die Möglichkeit, dass auch andere Oele als Sesamöl die genannten Reactionen geben, lässt Verfasser offen.

Gelegentlich eines Vortrages über den *Nachweis von Sesamöl im Olivenöl* hat P. Soltsien [1]) eine neue Reaction zur Erkennung des Sesamöls angegeben. Das zu untersuchende Oel wird mit der Hälfte seines Volumens an officineller Zinnchlorürlösung (Bettendorf'schem Reagens) gemischt und ganz kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, worauf sich das Zinnchlorür je nach der Menge des Sesamöles rosa bis tief violett färbt. 2 % Sesamöl veranlassten, wie experimentell bewiesen wurde, noch eine stark violette Färbung, während reines Olivenöl das Reagens nur orangegelb färbt. Alte fettsäurereiche Oele färben sich mit dem Reagens braun, wobei Erwärmung eintritt.

Ueber das *Aprikosen-, Kirschen-, Pflaumen- und Pfirsichkernöl sowie deren mögliche Verwendung zur Fälschung des Mandelöls;* von Carl Micko. [2])

Baumwollstearin und Maisöl hat F. Hart [3]) mit folgendem Ergebniss untersucht:

	Baumwollstearin	Maisöl nach Hart	Maisöl nach Spuller
Farbe und Consistenz	hellgelb, butterartig.	dunkelbr. flüssig	—
Spec. Gewicht	0,867 bei 100° C.	0,9239 bei 10° C.	—
Schmelzpunct	30—31 ° C.	—	—
Schmelzp. der festen Fettsäuren	45,5—46,5 ° C.	25° C.	—
Gehalt an freien Fettsäuren auf Oxalsäure berechnet	neutral	0,75 %	nicht vorh.
Hehner'sche Zahl	96,3	95,7	94,7
Koettstorffer'sche Zahl	194,6	189,5	188,1—189,2
Koettstorffer'sche Zahl der freien Fettsäuren	—	—	198,4
Hübl's Jodzahl	93,6	117,0	119,4—119,9
Jodzahl der fr. Fettsäuren	—	—	125,0
Unverseifbare Bestandtheile	0,56 %	1,55 %	1,35 %
Temp. Erhöhg. mit conc. H_2SO_4 nach Maumené	48° C.	60,5° C.	56,0° C.
Reaction mit conc. H_2SO_4	dunkelpurpurroth	dunkelroth	—
Reaction mit Bechi's Reagens	tiefschwarz	wenig geschwärzt	—
Reaction mit Welmans' Reagens	dunkelgrün	dunkelgrün	—

Nach den mitgetheilten Angaben dürfte das Baumwollstearin ganz besonders geeignet sein, der Margarine und dem Schweineschmalze als Verfälschungsmittel beigemischt zu werden. Durch Bestimmung der Jodzahl und der Temperaturerhöhung bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure nach Maumené's Angaben, sowie durch die Bechi'sche und Welmans'sche Reaction wird es nicht

1) Pharm. Ztg. 1893, 748. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, No. 8. 3) Chem. Ztg. 1893, No. 83.

schwer sein, auch geringe Mengen des Baumwollenstearins nachzuweisen. Einer privaten Mittheilung zu Folge kann Verf. noch angeben, dass bei Zusatz von Colzaöl die Bechi'sche Reaction nicht eintritt. Der unverseifbare Bestandtheil des Maisöls besteht seinem Schmelzpuncte und der Reaction mit Schwefelsäure und Chloroform nach zum grössten Theile aus Phytosterin.

Haselnussöl besitzt nach Untersuchungen von P. Soltsien[1]) milden, angenehmen Geschmack, schwachen Geruch und hell goldgelbe Farbe. Es trocknet nicht. Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,9164. Bei der Elaïdinprobe gab es bald eine feste, schwach gelblichweisse Masse. Ebenso verhielt es sich bei der Probe, welche die deutsche Pharmakopöe zur Prüfung des Mandelöles mittels rauchender Salpetersäure und Wasser ausführen lässt, während die Säure farblos blieb. Der Gehalt des Oeles an freien Fettsäuren entsprach in 1 g 0,0035 g KOH; Verseifungszahl 191,4; Jodzahl 83,2. Erst bei langem Stehen bei einer Temperatur von —20° C. wurde das Oel allmählich fest, blieb jedoch dann fest selbst bis zu einer Temperatur von 0°; bei + 4° war dasselbe wieder flüssig. Erstarrungspunct der Fettsäuren + 9° C., Schmelzpunct 17°. Die Fettsäuren waren bei 15° C. im gleichen Volumen Weingeist löslich, blieben auch gelöst nach dem Zusatz von einem ferneren Volumen (ganz wie die Pharmakopöe das für Mandelöl verlangt). Besondere, bemerkenswerthe Farbenreactionen mit Säuren oder Säuregemischen oder mit Salzsäure und Zucker gab das Oel nicht. Haselnussöl und Mandelöl dürften eines in dem andern nur schwierig nachweisbar sein.

Kapok-Oel aus den Samen des Kapokbaumes, ist ein Oel von ziemlich gelber Farbe und nicht unangenehmem Geruch und Geschmack. R. Henriques[2]) fand den Erhitzungsgrad mit conc. Schwefelsäure nach Archbutt zu 95°. Conc. Salpetersäure giebt eine ähnliche Färbung wie beim Cotton-Oel, die aber langsamer als dort auftritt und mehr grünbraun als rothbraun ist, so dass bei gleichzeitiger Ausführung der Reaction der Unterschied unverkennbar ist. Das Kapok-Oel verseift sich ziemlich schwer vollständig; die Fettsäuren sind in Petroleumbenzin leicht löslich, mithin frei von Oxysäuren. Spec. Gewicht bei 18° 0,9199, spec. Gewicht der Fettsäuren 0,9162, Schmelzpunct der Fettsäuren 29°, Erstarrungspunct der Fettsäuren 23—24°, Verseifungszahl des Oeles 181, Sättigungszahl (Verseifungszahl) der Fettsäuren 191, mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren 293, Jodzahl des Oels 116, Jodzahl der unlöslichen Fettsäuren 108, Hehner'sche Zahl 94,9.

Verfälschung von Margarine mit Sonnenblumenöl. Nach Angaben von Ad. Jolles und Ed. Wild[3]) soll in letzter Zeit der Preis des Cottonöles sehr gestiegen und nahezu doppelt so hoch als der des Sonnenblumenöles sein. Sie berichten sodann über die Untersuchungs-

1) Pharm. Ztg. 1893, 480. 2) Chem. Ztg. 1893, 1288.
3) ebenda, 879.

ergebnisse selbst hergestellter Mischungen. Die Jodzahl des Sonnenblumenöles wird von ihnen zu 127 angegeben. Als charakteristisches Unterscheidungsmittel von Cottonöl hat sich ihnen Schütteln mit Salpetersäure ergeben, welche · beim Schütteln mit Sonnenblumenöl nicht die geringste Veränderung zeigt.

Ueber die *Zusammensetzung des Rüböls.* G. Ponzio[1]) hat festgestellt, dass das Rüböl Erucasäure und Rapinsäure als Glyceride in ungefähr gleicher Menge enthält, wie schon von Reimer und Will nachgewiesen worden war. Die Annahme dieser Forscher, es sei ausserdem Behensäure im Rüböl vorhanden, ist eine irrthümliche; wohl aber konnte vom Verf. die Gegenwart von Arachinsäure in einer Menge von 4 % constatirt werden.

Schweinefett. Die nach Aussage der Metzger hauptsächlich Verwendung findenden Fette des Schweines sind theils Nierenfett, theils auch Darmfett, in seltenen Fällen wird das Fett vom Rücken mit verwendet. Die Untersuchungen, welche nun Ed. Späth[2]) mit diesen drei Fettarten angestellt hat, erstrecken sich auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes, Schmelzpunctes, der Jodzahl, der Jodzahl der Fettsäure, der Verseifungszahl, des Gehaltes an freier Säure. Bedeutendere Unterschiede ergaben sich bezüglich des Jodadditionsvermögens.

Nierenfett	minim.	46,6	maxim.	61,15
Darmfett	„	47,6	„	62,9
Rückenfett	„	55,5	„	63,61

Verfasser will daher ein Schweinefett nicht ohne Weiteres beanstanden, wenn seine Jodzahl bei 49 liegt oder bis zu 63 steigt.

Ueber die *Untersuchung von Schweinefett;* von M. Mansfeld.[3])

Bei *Untersuchung von echtem Schweinefett* erhielt E. Dieterich[4]) die Jodzahl 52—63,26. Die Phosphormolybdän-Probe nach Welmans wurde in allen jenen Fällen, wo es sich um amerikanisches Fett handelte, angewendet, ergab jedoch bei denselben durchgehends negative Resultate. Der Werth der Bechi'schen Probe wird vom Verf. nicht hoch angeschlagen.

Untersuchungen über Schweinefett und über den Nachweis der gebräuchlichsten Verfälschungen derselben; von C. A. Neufeld.[5]) Verf. fand für das von niederbayerischen Schweinen gewonnene Schweinefett vom Bauch folgende Jodzahlen: 54—47,6, im Mittel 50,3; für das Fett vom Darm 53,2—47,6, im Mittel 49,3. Die Minimalgrenze für die Beurtheilung des Fettes der bayerischen Schweine kann somit unbedenklich auf 46 angesetzt werden. Bei niedrigeren Jodzahlen muss eine Beimengung von Rinderfett (Nierenfett) angenommen werden. Die Maximalgrenze fällt nach des Verf.'s Beobachtungen nicht über 61. In zweifelhaften Fällen, wenn sich die Jodzahl dieser Grenze nähert oder dieselbe um Weniges

1) Journ. pract. Chem. 1893, 487. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, 105. 4) Helfenb. Annal. 1892, 12. 5) Arch. f. Hygiene 17, 452.

überschreitet, empfiehlt es sich die Reactionen nach Bechi und nach Welmans vorzunehmen. Endlich bringt Verf. Mittheilungen über die Heranziehung der Mikrophotographie nebst Abbildungen, aus welchen hervorgeht, dass bei dem heutigen Stande der mikroskopischen Untersuchungsmethode eine Verfälschung des Schweinefettes durch Rindsfett auf diesem Wege nicht mit genügender Sicherheit zu erkennen ist.

Ueber eine *neue Methode zum Nachweis von Baumwollensamenöl in Schweinefett und Olivenöl und über die annähernde Schätzung des Gehaltes von Baumwollensamenöl im Schweinefett* berichtete F. Gantter.[1]) Die Silbernitratprobe lässt bekanntlich Baumwollsamenöl im Schweinefett nicht mehr nachweisen, wenn das Oel vorher erhitzt war. Verfasser schlägt folgende Schwefelsäureprobe vor: In ein Reagirglas bringt man 1 cc geschmolzenes Fett oder Oel, welche völlig wasserfrei sein müssen, löst in 10 cc Petroläther, lässt einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure in die Lösung fallen und schüttelt sofort stark um. Reines Schweinefett färbt sich bei dieser Behandlung hell strohgelb bis schwach röthlichgelb. Die Lösung bleibt anfangs klar, nach und nach setzen sich aus derselben stark rothgelb gefärbte schwere Tropfen ab, während die darüber stehende Flüssigkeit kaum gelblich gefärbt, in den meisten Fällen wasserhell bleibt. Cottonöl dagegen färbt sich sofort stark braun bis schwarz und behält diese Farbe auch nach sehr langem Stehen. Gemenge von Schweinefett und Cottonöl färben sich, je nach dem Gehalte an letzterem, mehr oder weniger dunkelbraun. Auch wird die Jodzahl des Schweinefettes durch Baumwollsamenöl stark erhöht. Olivenöl zeigt bei dieser Behandlung ganz ähnliche Erscheinungen wie Schweinefett; reines Olivenöl färbt sich nach dem Zusatz von einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure schwach dunkel, enthält das Olivenöl aber Cottonöl, so färbt es sich sofort dunkelbraun bis schwarzbraun. Erdnussöl verhält sich ähnlich wie Cottonöl. — Gantter stellt an reines Schweinefett folgende Anforderungen: 1. Es darf sich bei der Schwefelsäureprobe nur strohgelb, höchstens rothgelb färben. 2. Es darf keine höhere Jodzahl als 47 geben.

Für die *quantitative Ermittlung des Gehalts an Cottonöl* empfiehlt Verf.[2]) die von ihm unlängst veröffentlichte Modification der Jodabsorption. Verf. hat zu diesem Zweck eine kleine Tabelle ausgearbeitet, deren Gebrauch sich natürlich nur zu einer annähernden Schätzung empfiehlt.

Goske (s. Jahresber. 1892) glaubt ein sicheres *Unterscheidungsmerkmal von Schweineschmalz und Talg* in der Krystallform der Stearine beider Fette gefunden zu haben, welche diese beim Auskrystallisiren aus Aether zeigen. Schon früher wies Belfield auf dasselbe Unterscheidungsmerkmal hin. Talgstearin soll nach beiden Autoren nur in büschelförmigen Nadeln, Schweinefettstearin in

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 303. 2) ebenda, 181.

langen rhomboidischen Täfelchen, deren Enden abgeschrägt sind, krystallisiren. P. Soltsien[1]) weist nach, dass diese Beobachtungen irrige sind, und legt u. a. mikroskopische Präparate von Schmalzstearin, aus Aether krystallisirt, vor, welches neben den Täfelchen büschelförmig angeordnete Nadeln zeigt. Nach ihm kann man sowohl aus zweifellos reinem Schmalz Nadeln, wie aus reinem Talg Täfelchen erhalten. Es kommt dabei darauf an, ob viel oder wenig auskrystallisirt und ob die Lösungen concentrirt sind oder nicht, auch auf die Temperatur. Es gelingt sowohl die aus Schmalz erhaltenen Nadeln durch Umkrystallisiren in Täfelchen obiger Form überzuführen, als auch die aus Talg erhaltenen. Operirt man nach Goske in der Weise, dass man 2 g Fett in einem Reagensglase in 10 cc Aether löst und die Krystalle besichtigt, sobald diese nur den Boden des Glases bedecken, so erhält man bei reinem Talg anscheinend stets Nadeln, bei reinem Schmalz aber nicht immer nur Tafeln; bei Gemischen scheinen zuerst Nadeln, später Platten auszukrystallisiren. Da es also von mancherlei Umständen abhängt, ob man die eine oder die andere Krystallform erhält — auch Uebergangsformen kann man beobachten — und aus den reinen Fetten beide Formen erhalten werden können, dürfen letztere fernerhin nicht mehr als charakteristische Unterscheidungsmerkmale betrachtet werden. Soltsien bespricht noch die weiteren Unterscheidungsmerkmale zwischen reinem und verfälschtem Schmalz oder Kunstschmalz (Jodzahl, Erstarrungspunct) und hebt als zur *Erkennung des Baumwollsamen-Oels* noch am zuverlässigsten die Prüfung mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. hervor, sowie als ziemlich unsicher (auch bei Anwendung filtrirter Fette) die Welmans'sche Prüfung mit Phosphormolybdänsäure, da selbst bei Anwesenheit von überschüssiger Salpetersäure oft Reductionen beobachtet werden können, wenn Baumwollensamen-Oel nicht zugegen ist, andererseits aber auch wohl ausbleiben, wenn die Menge desselben nicht gross ist.

Baumwollensamenöl soll in Japan zur Abtreibung der Leibesfrucht als sicher wirkendes Mittel angewendet werden. Da dieses Oel bekanntlich das häufigste Mittel ist, Fette wie Margarine und Schweinefett geschmeidig zu machen, so hält es M. Herter[2]) für unbedingt nöthig, dass das Reichsgesundheitsamt dieser Frage näher trete.

Wachs. Die von E. Dieterich[3]) für *unverfälschtes Wachs* erhaltenen Zahlen waren folgende:

	Gelbes Wachs	Weisses Wachs
Spec. Gew. . .	0,961— 0,965	0,963— 0,968
Säurezahl . .	18,67 —20,67	18,67 —21,47
Esterzahl . .	70,47 —75,60	72,80 —79,88
Verseifungszahl	90,06 —95,84	92,40 —98,46

Ein reines *Drohnenwachs* gab nachfolgende Zahlen: Spec. Gew.

1) Pharm. Ztg. 1893, 634. 2) Milchztg. XXII, 803.
3) Helfenb. Annal. 1892.

bei 15° 0,966, Schmelzpunct 64—64,5° C., Säurezahl 18,99, Esterzahl 78,86, Verseifungszahl 97,85.

Schon im Jahre 1892 hatte sich D. dahin geäussert, dass die von Benedikt zur Wachsuntersuchung empfohlene, sog. „Aufschliessmethode" ihm keine verwerthbaren Resultate geliefert habe, was B. dahin interpretirte, dass D. die Verseifung jedenfalls nicht richtig durchgeführt habe. Hierzu theilt Dieterich nunmehr mit, dass er wiederum 4 Proben Wachs nach dem Benedikt'schen Verfahren, und zwar mit gleich ungünstigem Erfolge untersucht habe. Das „aufgeschlossene Wachs" gab die Gesammtsäurezahl 81,76—83,67 (anstatt 92—93) und lieferte nach der Bestimmung der Säurezahl noch Verseifungszahlen von 11—14,5. Mithin enthielt das sogen. aufgeschlossene Wachs noch unverseiftes Wachs. Auf Grund dieser seiner Versuche hält Dieterich sich für berechtigt, die Benediktsche Methode für unzuverlässig zu erklären. — Versuche mit der Methode von A. und P. Buisine zum Nachweis bezw. zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und Fettalkoholen im Wachs (s. Chem. Ztg. 1890, Rep. 226) sind noch nicht so weit gefördert, dass ihre Uebertragung in die Praxis möglich erschien.

Zur *Untersuchung von Wachs* hat G. Buchner[1]) eine Methode angegeben. Darnach wird das Wachs mit dest. Wasser umgeschmolzen. Nach dem Erkalten wird der Wachskuchen abgehoben und abgetrocknet und event., wenn das Wasser sauer reagirt, noch einige Male umgeschmolzen. Es wird dann die Hübl'sche Methode ausgeführt. A. Das Wachs liefert normale Zahlen: Säurezahl (19—21) 20, Esterzahl (73—76) 75, Verseifungszahl (92—97) 95, Verhältnisszahl (3,60—3,84) 3,75. Dann kann das Wachs reines Bienenwachs sein, aber auch eine zweckmässig hergestellte Composition. Es ist weiter zu prüfen: 1. Auf Stearinsäure: 1 g Wachs wird mit 10 cc 80 %ig. Weingeist einige Minuten gekocht, dann auf 18—20° abgekühlt. Man filtrirt, fügt zum Filtrate Wasser hinzu. Die Stearinsäure scheidet sich in Flocken ab und sammelt sich an der Oberfläche. Bei 7—8 % Stearinsäure bleibt dieselbe dicklich, rahmartig im Wasser vertheilt. 2. Auf Harz: 5 g Wachs werden in einem Kolben mit 20—25 g roher Salpetersäure (1,32—1,33) zum Sieden erhitzt und 1 Minute darin erhalten. Dann wird das gleiche Volumen Wasser hinzugesetzt und unter Umschütteln mit Ammoniak übersättigt. Giesst man nun die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachse ab, so besitzt dieselbe bei reinem Wachse eine gelbe, bei Gegenwart von Harz eine mehr oder minder rothbraune Farbe. Noch 1 % Colophonium ist so nachzuweisen. 3. Auf Glyceride (Japantalg und Talg): Dazu benutzt man den noch warmen Rückstand, welcher nach Vollendung der Hübl'schen Methode geblieben ist. Man verdampft auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verjagt ist, setzt dann Wasser zu, filtrirt, engt das Filtrat ein und reagirt durch Erhitzen des Rückstandes mit Kaliumbisulfat auf

---

1) Chem. Ztg. 1893, 918.

Glycerin (Acroleïn). 4. Sind die Prüfungen 1, 2 und 3 negativ ausgefallen, so ist bei normalen Hübl'schen Zahlen das Wachs bestimmt rein. —

B. Das Wachs liefert anormale Zahlen: In diesem Falle liegt mit Bestimmtheit eine Verfälschung oder ein Zusatz vor. Ausgenommen ist, wenn nur die Säurezahl eine etwas erhöhte ist, und die Probe auf Stearinsäure und Harz negativ ausfällt, da die Säurezahl bei chemisch gebleichtem Wachs bis auf 24 steigen kann.

Die *Untersuchung des Bienenwachses;* von M. Mansfeld [1]).

Ueber *Wachsuntersuchungen* berichtete auch Lyman F. Kebler [2]).

Wie ausgedehnt die *Verfälschung des Bienenwachses in England* ist, geht aus einer Studie von Parry und Estcourt [3]) hervor, die von 12 Wachssorten des Handels 8 als verfälscht und nur 4 als echt constatirte.

Fleisch und Fleischpräparate.

Der *Salpetergehalt verschiedener Fleischwaaren und der Pökelprocess;* von Fr. Nothwang [4]).

Das *Pökeln von Fleisch in Pökellaken;* von Ed. Polenske [5]).

Glykogen, ein Bestandtheil des Fleischextractes. Während sich in der neuesten Litteratur (z. B. König, Nahrungsmittel etc. 1893) häufig die Angabe findet, dass das Fleischextract frei von Kohlehydraten, insbesondere von Glykogen sei, ist es E. Kemmerich [6]) gelungen, im Fleischextracte Glykogen zu ermitteln. Eine quantitative Untersuchung des Fleischextractes ergab folgendes Resultat:

Wasser		15—18 %
Eiweisskörper		33,26 „
darunter: Gelatine, durch 50%igen Alkohol fällbar	6,19 %,	
Albumosen, „ 80 „ „ „	9,89 „	
Andere lösl. Eiweissstoffe, durch 80%igen Alkohol fällbar	4,87 „	
Peptone, in 80%igem Alkohol löslich	12,31 „	
Asche		20—22,34 „
Glykogen		1,22 „
Kreatinin		4,33 „
Carnin		0,25—1,00 „
Fett		1,00 „
Extractivstoffe, grösstentheils unbekannt		18—22,09 „
Ammoniak, an Phosphorsäure gebunden		0,91 „

Hiernach enthält das Fleischextract zwar kein gerinnbares Eiweiss, aber 33 % lösliches Eiweiss, ferner 20 % Nährsalze und etwa 25 % Extractivstoffe. Das Fleischpepton enthält etwa doppelt soviel Eiweissstoffe und halb soviel Salze und Extractivstoffe.

---

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. V. 1893, 327. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1893, 585. 3) Pharm. Journ. Transact. 1893, 189. 4) Arch. f. Hyg. 1892, XVI, 122; 1893, XVII, 80. 5) Arb. d. Kais. Gesundheitsamtes 1893, IX, 126. 6) Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, 409.

Ueber *Fleischextracte und Fleischpeptone;* von A. Brestowski[1].

Die *Verwendung des wegen seines Aussehens oder in gesundheitlicher Hinsicht zu beanstandenden Fleisches, einschliesslich der Cadaver kranker, getödteter oder gefallener Thiere;* von Lydtin[2].

Ueber das *Fleisch rothlaufkranker Thiere;* von G. Marpmann[3].

Durch welche Maassregeln ist in grösseren Städten für gesundes Fleisch als Nahrungsmittel zu sorgen und was ist in dieser Beziehung von öffentlichen Schlachthäusern zu halten? von S. Bein[4].

Ueber die *Unschädlichkeit des Fleisches bei acuter Bleivergiftung* berichten Laho und Mosselmann[5].

Zur *Erkennung verdorbenen Fleisches* benützt man bei der Fleischbeschau in Dresden zur sogenannten Salmiak-Fäulnissprobe das Eber'sche Reagens, eine Mischung aus 1 Th. Salzsäure, 3 Th. Alkohol, 1 Th. Aether. Nähert man einen mit diesem Reagens befeuchteten Glasstab dem verdächtigen Fleische, und es zeigen sich Nebel (herrührend von der Bildung von Salmiak), so ist das Fleisch verdorben, und es darf auch nicht auf der Freibank zum Verkauf kommen, vielmehr lediglich zu Düngezwecken Verarbeitung finden.

W. Eber[6]) bespricht die verschiedenen Arten der Fäulniss und die Anwendbarkeit des von ihm aufgestellten chemischen Merkmals der Fäulniss. Neben der „ammoniakalischen" Gährung giebt es auch eine „saure" Fäulniss oder Zersetzung, bei der kein Ammoniak frei wird und die Salmiakprobe daher versagt. Bei Pökelfleisch, Lake u. s. w., die häufig normal Trimethylamin enthalten, ist die Salmiakprobe kein sicheres Zeichen der Fäulniss. Dasselbe gilt nach Jeserich[7]) für marinirte Fische, die ebenfalls Trimethylamin enthalten.

Ist Salami, welche mit einem „Rande" behaftet ist, gesundheitsschädlich? von M. Mansfeld[8]. Die Prüfung, ob das Fett des „Randes" ranziger sei, als das Fett im Innern der Wurst, ergab für ersteres 34, für letzteres 38 Ranziditätsgrade; das Fett einer normalen Salami ohne Rand zeigte 43 Ranziditätsgrade. Auch die Prüfung des Randes auf Alkaloïde und gesundheitsschädliche Bacterien verlief resultatlos. Der Rand ist die Folge des Eintrocknens der Dauerwürste.

Ueber das *Verderben der Würste;* von A. Oertl[9].

Ein von W. Braeutigam und Edelmann[10]) zum *Nachweis von Pferdefleisch* angegebenes Verfahren ist begründet auf der bekannten Jodreaction des im Pferdefleisch stets, wenngleich in

---

1) Prager Rundschau 1893, 919. 2) Vortr. auf der 1893er Versammlung des Deutschen Vereins für öffentl. Gesundheitspflege; Auszug in Pharm. Centralh. 1893, 618. 3) Apoth. Ztg. 1893, 71. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 113. 131. 155. 5) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1893, No. 7. 6) Arch. f. wiss. u. prakt. Thierheilk. 1893, 81. 7) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1892, III, 64. 8) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 393. 9) ebenda 35. 10) Pharm. Centralh. 1893, 557.

sehr wechselnder Menge vorkommenden Glykogens und wird wie folgt ausgeführt:

1. Eine kleine Menge des zu untersuchenden Fleisches (50 g) wird möglichst fein zerkleinert, mit der vierfachen Menge Wasser eine Stunde lang gekocht und die so erhaltene Fleischbrühe in der unter 4 und 5 angegebenen Weise behandelt. Tritt hierbei die dort angegebene Reaction nicht oder nicht sicher ein, so wird 2. der Masse Aetzkali (3 % auf die Fleischmenge berechnet) in der gleichen Menge Wasser gelöst, zugesetzt und diese weiter auf dem Wasserbade bis zum Zerfall der Muskelfasern erhitzt. 3. Die so erhaltene Fleischabkochung wird colirt, bis auf das doppelte Gewicht der verwendeten Fleischmenge eingedickt und filtrirt. 4. Die so erhaltene Fleischlösung wird nach völligem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure (aa) behufs Abscheidung der meisten Eiweisskörper und Entfärbung versetzt und abermals filtrirt. 5. Dieses Filtrat (oder nach Befinden die unter 1 gewonnene und gleichfalls mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte und filtrirte Fleischbrühe) wird mit Jodwasser behandelt, welches heiss bereitet und möglichst gesättigt sein muss. Dieses Jodwasser wird im Reagensglase vorsichtig auf das Filtrat geschichtet, worauf sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten bei der Anwesenheit von Pferdefleisch sofort ein burgunderrother bis violetter Ring bildet, dessen Umfang, Stärke und Intensität von der Menge des in der untersuchten Probe vorhandenen Pferdefleisches bezw. von dem Reichthum des letzteren an Glykogen abhängig ist. — Diese Farbenreaction haben die Verfasser stets nur bei Gegenwart von Pferdefleisch beobachtet, während sie bei zahlreichen angestellten Untersuchungen des Fleisches aller übrigen Hausthiere (Rind, Schwein, Kalb, Schaf, Hund, Katze) niemals auftrat. Da sich das geschilderte einfache und in der kurzen Zeit von 1 bis 2 Stunden auszuführende Verfahren bisher bei frischem Pferdefleisch und daraus mit anderen Fleischsorten hergestellten Mischungen mit einem Gehalt von Pferdefleisch bis zu 5 % herab, sowie bei küchenmässig zubereitetem und zu Wurst verarbeitetem Pferdefleisch und entsprechenden Fleischmischungen stets sicher bewährt hat, so steht auch zu erwarten, dass diese Methode zum Nachweis von Pferdefleisch in daraus hergestellten oder damit verfälschten Fleischwaaren, Fleischextracten, Würsten, Fleischconserven mit und ohne Zusatz anderer gebräuchlicher Versatzmittel (z. B. Stärke, Zucker, Salze) geeignet ist. Die Verfasser, welche sich die Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten, stellen die Veröffentlichung eines diesbezüglichen möglichst einfachen Verfahrens in Aussicht, ebenso die Verwerthung der Methode in colorimetrischer Beziehung zur ungefähren quantitativen Bestimmung des Procentgehaltes einer verdächtigen Fleischwaare an Pferdefleisch.

Zur *Erkennung von Pferdefleisch in Fleischconserven* bietet nach A. Hasterlik[1]) das in demselben zwischen den Muskelfasern abgelagerte Fett sehr werthvolle Anhaltspuncte. Zur Isolirung des Fettes trocknet Hasterlik 100 bis 200 g des Fleisches 12 bis 18 Stunden bei 100°, extrahirt den gepulverten Rückstand im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Petroläther, destillirt diesen ab und verjagt den Rest durch Einblasen von Luft. Zur Charakterisirung des Fettes wird dessen Jodabsorptionsvermögen nach Hübl's Methode bestimmt. Hasterlik erhielt für das Fett aus gekochtem Pferdefleisch als mittlere Jodzahl 82,23, für Fett aus Rindfleisch als mittlere Jodzahl 54,37. Die Anwesenheit von Pferdefleisch in Fleischconserven gilt demnach als erwiesen, wenn die Jodzahl des Fettes des Conservenfleisches die Zahl 79,71 (rund

1) Bericht der 12. Vers. d. fr. Verein. bayer. Vertreter der angew. Chemie, 48.

80,0) erreicht oder überschreitet. Verf. macht schliesslich noch darauf aufmerksam, dass sich im Handel noch Fleischconserven in Büchsen verpackt vorfinden, deren Loth den Anforderungen des Gesetzes vom 25. Juni 1887 zuwider zusammengesetzt ist.

Das *Conservirungssalz „Wienit"* besteht für frisches Fleisch aus Salicylsäure, Borsäure und Borax und für geräuchertes Fleisch aus Borsäure, Kochsalz und Salpeter.

Analysen einiger neuerdings im Handel vorkommender Conservirungsmittel für Fleisch und Fleischwaaren. (Geruchlose Meat Preserveflüssigkeit von E. Dresel-Berlin; Meat Preservepulver von E. Dresel-Berlin; Conservirungs- (Pökel-) Salz von E. Dresel-Berlin; Neuestes Fleischpreservepulver von H. Schramm u. Co.-Berlin; Pulverisirtes Eiweiss von H. Schramm-Berlin; Chromosot von E. Dresel-Berlin; Preservesalz, mit welchem die der Pökellake entnommenen amerikanischen Schinken bestreut und verpackt werden) veröffentlichte E. Polenske[2]).

Untersuchungen von Conservirungsmitteln für Fleisch. (Erhaltungssalz, Erhaltungspulver und zweifaches Erhaltungspulver von Dr. H. Oppermann in Bernburg)[3]).

Untersuchungen der im Handel vorkommenden Fleischconservirungsmittel haben Venzke und Schorer[4]) ausgeführt. Es werden mitgetheilt die Analysen von:

1. Australian Salt von H. Reich, Magdeburg. 2. Meat Preserve. 3. Best Australian and New-Seeland Meat Preserve von L. Ziffer, Berlin. 4. Real Australian Meat Preserve. 5. Sozolith, beste conc. Fleisch-Preserve. 6. Conservirungsmittel von J. Henniger's Nachf., Mannheim. 7. Best Australian and New-Seeland Meat Preserve von L. Ziffer, Berlin. 8. Doppelt conc. Sulfit-Natron (Natrium-Bisulfit) von L. Ziffer, Berlin. 9. Meat Preserve Krystall von Dressel, Berlin. 10. Excelsior, Fleisch-Erhaltungs-Krystall von Isaak Goldberg, Kassel. 11. Carnat von L. Ziffer. 12. Fleisch-Conserve-Fluidum von Dr. E. Kuhlmann, Berlin. 13. Preservaline, Schutz gegen Springmaden, von L. Ziffer, Berlin. 14. Australian Salt II von H. Reich. 15. I. Starkwirkendes Conservesalz von Dr. E. Kuhlmann, Berlin. 16. Barmenit von A. Wassmuth in Barmen. 17. Dreifaches Conservesalz von Th. Heydrich & Co. in Wittenberge. 18. Conservesalz aus Mannheim. 19. Boroglycin von Ch. Rothkrämer & Sohn, Erfurt. 20. Conservesalz von Ch. Rothkrämer & Sohn, Erfurt. 21. Conservesalz von Eckhardt, München. 22. Erhaltungspulver von L. Ziffer, Berlin. 23. „Sanität", Lake-Erhaltungsflüssigkeit von M. Starke, Berlin. Dazu gehörig: „Mehl" von H. Reich, Magdeburg. 24. Dreifaches Conservesalz von Robert Kuhlrott, Leinefelde. 25. Einfaches Conservesalz von Robert Kuhlrott, Leinefelde. 26. Conservesalz von L. Ziffer, Berlin. 27. Patentirtes Conservesalz von Hugo Jannasch, Bernburg a./S. 28. II. Pökel-Conservesalz von Dr. E. Kuhlmann, Berlin. 29. Dreifaches Conservesalz der Conservesalz-Fabrik Stuttgart. 30. Conservesalz von Oskar Guhardt, Leipzig. 31. Australian Salt I von H. Reich, Magdeburg. 32. Einfaches Conservesalz der Conservesalz-Fabrik Stuttgart. 33. Dreifaches Conservesalz von L. A. Neiss, Frankfurt a./M. 34. Frankfurter Conservesalz „Gloria" von L. A. Neiss, Frankfurt a./M. 35. The Real American Meat Preserve von Th. Heydrich u. Co. in Wittenberge. 36. Conserve-Essenz aus Stuttgart. 37. The Real Australian Meat Preserve von Louis Kuhn, Hamburg. 38. Einfaches Conservesalz (röthendes Pökelsalz) von Th. Heydrich u. Co. Wittenberge.

1) Med. chir. Rundsch. 1893, 428. 2) Arb. a. d. Kais. Gesundheits-Amt, Bd. VIII, 252, 688; Pharm. Ztg. 1893 489 u. Pharm. Centralh. 1893, 464. 3) D. Fleisch. Ztg. 1893, No. 38. 4) ebenda No. 20, 21 u. 24.

Ueber *Bereitung, Beurtheilung und Verfälschung von Caviar;* von W. Niebel[1]). Die Eier des russischen Caviars haben im Mittel einen Durchmesser von 3,5 mm und sind dunkelgrau oder schwärzlich; Der Caviar ist frei von Häuten und schleimartigen Beimengungen und die Eier sind fast alle unverletzt. Der amerikanische Caviar und der Elbcaviar sind billiger, die Eier sind kleiner (2,5—3 mm Durchmesser), dunkler und zum Theil gedrückt, so dass der Caviar mehr oder weniger schleimig ist. Für die Beurtheilung des Caviars kommt Folgendes in Betracht. Die Farbe ist dunkelgrau bis schwarz. Die Eier sind bei gutem Caviar alle unverletzt (vollkörniger Caviar), bei geringeren Sorten weich und zum Theil zerdrückt. Guter Caviar ist geruchlos, von angenehmem, mildem Geschmack, minderwerthiger Caviar ist säuerlich und salzig, schlechter Caviar schmeckt sauer oder schimmelig oder faulig, oder auch galligbitter (durch Beimengung von Galle). Fälschungen des Caviars sind selten; sie bestehen in Zusätzen von Oel, Sago u. s. w. Ausserdem sind zufällige Beimengungen, wie Haare, Sand u. s. w. zu berücksichtigen. Bei der Untersuchung des Caviars bestimmt man die Reaction desselben mit Lackmuspapier; guter Caviar reagirt neutral. Dann bestimmt man die freien Fettsäuren durch Ausziehen derselben mit Aether und Titriren des Auszuges mit alkoholischem $\frac{N}{10}$-Kali. Hierauf prüft man auf freies Ammoniak nach Eber (Nebelbildung mit Salzsäure) und auf Schwefelwasserstoff (mit Bleipapier) und bestimmt das Kochsalz durch Auskochen des Caviars mit Wasser und Titriren mit $\frac{N}{10}$-Silbernitratlösung. Niebel veröffentlicht die Analysen von 22 Caviarsorten. Die Grenze zwischen minderwerthigem und ranzigem Caviar scheint zwischen 4 und 4,5 % freien Fettsäuren zu liegen.

Mehl. Brod. Backwaaren.

Methode der Mehl-Analyse; von Balland[2]). 1. Zur Bestimmung des Wassers werden 10 g Mehl langsam auf 105° erhitzt und 7 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. 2. Bestimmung der Asche. 5 g Mehl werden 2 Stunden in einer Muffel bei steigender Temperatur erhitzt. Ist die gefundene Aschenmenge anormal, so werden die Einzelbestandtheile quantitativ bestimmt. 3. Bestimmung der Säure. 5 g Mehl werden mit 25 cc 85 bis 90 %igen Alkohols geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. 10 cc des Alkohols werden mit alkoholischer 1/20-Normal-Natronlauge titrirt. (Indicator Curcumatinctur). 4. Bestimmung der Cellulose. 25 g Mehl werden (nach Weender Methode) hinter einander mit Salzsäure und Alkohol behandelt, der Rückstand mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Häufig wird die Cellulosebestimmung durch eine Siebprobe ersetzt. 5. Stickstoffbestimmung

1) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1893, 5 u. 21. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, I, 159.

mit 0,5 g nach Kjeldahl. 6. Gluten. Der Kleber wird durch Waschen und Kneten (33,3 g Mehl und 15—18 cc Wasser) erhalten und gewogen. 7. Unlösliche Stickstoffverbindungen. Das bei 105° während 5 Stunden getrocknete Gluten wird gewogen und 16 % als Stickstoff berechnet. 8. Die löslichen Stickstoffverbindungen findet man als Differenz der unlöslichen von der Gesammtmenge. 9. Die Fette werden durch Extraction mit Aether (5 g nicht getrocknetes Mehl, 15—20 cc Aether von 0,722 spec. Gew.) wiederholt extrahirt, der Rückstand des Aethers gewogen. 10. Zuckergehalt. 20 g mit 100 g Wasser geschüttelt und nach 6 Stunden decanthirt und filtrirte Lösung nach Fehling bestimmt. 11. Die Bestimmung der Stärke geschieht nach Fresenius.

Ueber die *Analyse und die mikroskopische Prüfung von Mehl;* von L. Delaye[1]). In Belgien sind nach den neueren Bestimmungen die Müller verpflichtet, das Mehl während des Mahlprocesses von allen Verunreinigungen möglichst zu befreien; ein Mehl darf nicht mehr als 18 % Feuchtigkeit, 1 % Mineralstoffe, und muss wenigstens 8,5 % trockenen Kleber enthalten. Zur Feuchtigkeitsbestimmung wird das Mehl bei 100° C. getrocknet, und kann dieselbe Portion gleichzeitig für die Bestimmung der Asche benutzt werden, welche in der Weise ausgeführt wird, dass man das Mehl verkohlt, die Kohle mit Wasser auszieht und für sich verbrennt. Nach dem vollständigen Veraschen wird der wässerige Auszug zugegeben, das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und hierauf die Schale über einer kleinen Flamme noch kurze Zeit vorsichtig erhitzt. Zur Bestimmung des Klebers rührt man 30 g Mehl mit 15 g Wasser an und überlässt das Gemisch 3 Stunden der Ruhe. Die Stärke wird durch ein Seihetuch entfernt und der zurückbleibende Kleber bei 110—120° getrocknet. Ausserdem stellt Verf. noch an ein gutes Mehl die Anforderung, dass es frei sein soll von NH_3 und den Zersetzungsproducten stickstoffhaltiger Stoffe. Für den Nachweis von Mineralstoffen empfiehlt Verf. die Chloroformprobe, ebenso erweist sich zur Bestimmung der Verunreinigungen von Mutterkorn sowohl das chemische Verfahren von Hoffmann, als auch die mikroskopische Prüfung als vortheilhaft.

D. P. Konowalow[2]) untersuchte während der Hungersnoth in Russland mehrere Proben von *Mehl und Roggenkorn* und fand einen durchschnittlichen Aschengehalt von 3 %. Hieraus ergab sich, den Aschengehalt des reinen Roggens zu 2 % angenommen, eine Beimengung von 1 %. Das gleiche Resultat lieferte die Rakowit'sche Chloroformprobe. Beim Kauen des aus dem Mehle gebackenen Brodes machte sich ein Knirschen bemerkbar; ebenso wurde Staub in dem Mehle durch Absieben einer Probe durch ein Sieb mit 35 Oeffnungen pro Quadratzoll an der dunkleren Farbe im Vergleich mit dem ungesiebten Mehle erkannt. Zur Prüfung

1) Rev. internat. des falsif. VI, 173—175. 2) Chem. Ztg. 1893, Rep. 228; ausführlicher Auszug in Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 549.

auf einen eventuellen Kleienzusatz wurde eine Cellulosebestimmung ausgeführt, nach der von Stohmann-Holdefleiss angegebenen Methode. Bei der Ermittelung von Unkraut findet Verf. die zum Nachweis von Kornrade dienende colorimetrische Probe von Vogel absolut unbrauchbar, vortheilhafter dagegen die Petermann'sche Methode, obgleich auch diese für quantitative Bestimmungen ungeeignet erscheint. Um den Gehalt an Kornrade und Taumellolch annähernd genau zu bestimmen, bedient sich der Verf. einiger künstlicher Mischungen von ganz reinem Roggen mit $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 % Kornrade bezw. Taumellolch, und bei einem Vergleich unter einer Zeiss'schen Lupe wird ermittelt, zwischen welchen Grenzen der Kornrade- und Taumellolchgehalt des untersuchten Mehles liegt.

Zur *Untersuchung von Roggen- und Weizenmehl in Backwaaren* erinnert P. Soltsien[1]) an das bereits früher von ihm veröffentlichte Verfahren der Behandlung der Backwaaren mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium unter Zusatz von ein wenig Butterfett, welches nach dem Erkalten nebst den Haaren und noch unzerstörten Gewebetheilchen abgehoben und mikroskopirt wird. Um letztere aus Mehlen leicht zu erhalten, empfiehlt derselbe, das Mehl zunächst bis zur Beseitigung der Stärke mit verd. HCl zu erhitzen, durch ein kleines Filter zu filtriren, etwas mit heissem Wasser, schliesslich mehrmals mit verd. Ammoniak auszuwaschen und Theilchen des Filterinhaltes zur mikroskopischen Untersuchung zu verwenden; ein verhältnissmässig schnell auszuführendes, sicheres Verfahren.

Untersuchung von Mehlsorten nebst einer neuen Methode zur Bestimmung der Feinheit der Mehle; von Victor Vedrödi[2]). Bei der Untersuchung von Mehlen machte Verf. die Beobachtung, dass der Aschengehalt des betr. Mehles immer in einem ganz bestimmten Verhältniss zur Feinheit desselben steht. Während man bisher den Feinheitsgrad eines Mehles nach dem Augenmaass bestimmte, indem man dasselbe mit sogen. normalen Mehlmustern verglich, ist man durch Bestimmung der Asche nicht nur in den Stand gesetzt, die Feinheit des Mehles ganz genau zu ermitteln, sondern auch zwischen Mehlen derselben Nummer zu bestimmen, welches feiner ist als das andere. Bei den analytischen Untersuchungen, die Verf. mit 416 Proben von ungefälschtem ungarischem Weizenmehl anstellte, schwankte der Aschengehalt zwischen 0,2 und 3,15 %. Ferner zeigten die Versuche, dass im Falle das Weizenmehl mit Kornmehl gemischt ist, dieses auf den Feinheitsgrad einen grossen Einfluss ausübt, indem es die Feinheit desselben wesentlich herabdrückt. Wegen der Unzuverlässigkeit der bisherigen Methode schlägt Verf. vor, den Feinheitsgrad nach dem Aschengehalt zu bestimmen, wofür folgende Tabelle als Grundlage dienen soll.

1) Pharm. Ztg. 1893, 180. 2) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 691.

Marke	bei einem Aschengehalte
No. 0 . . .	0,20—0,34 %
„ 1 . . .	0,35—0,39 „
„ 2 . . .	0,40—0,43 „
„ 3 . . .	0,44—0,52 „
„ 4 . . .	0,53—0,60 „
„ 5 . . .	0,61—0,70 „
„ 6 . . .	0,71—1,16 „
„ 7 . . .	1,17—1,80 „
„ 8 . . .	1,81—3,15 „

Ueber *Verfälschung von Weizenmehl mit Leguminosenmehl und deren Erkennung* berichtet Léandre [1]). Mit Leguminosenmehl verfälschtes Weizenmehl liefert mehr Asche als reines; die Asche enthält drei basische Phosphate, reagirt alkalisch und ist hygroskopisch. Beim Eintragen von so verfälschtem Mehle in siedendes Wasser lässt sich der charakteristische Leguminosengeruch wahrnehmen. Für den mikroskopischen Nachweis bedient man sich am besten des Polarisationsmikroskopes. Im anderen Falle bringt man etwas Mehl auf den Objectträger und vertheilt es in einer 12 %igen KOH-Lösung. Reines Weizenmehl giebt hierbei eine gummiartige, durchscheinende Masse, in der man keine Cellulose erkennen kann; wie angegeben verfälschtes Mehl lässt deutlich polyëdrische und spindelförmige Zellen unterscheiden. In Frankreich ist nach Léandre die Fälschung von Weizenmehl mit Mehl von Faba equina sehr verbreitet. Zum Nachweise von Wicken- oder Bohnenmehl verfährt man nach Martens in der Weise, dass man das alkoholische Extract des verdächtigen Mehles in dünner Schicht in einer Porzellanschale vertheilt, auf 100° C. erhitzt und das Extract dann hinter einander 1—2 Minuten der Einwirkung zuerst von HNO_3 und dann von conc. NH_3 aussetzt. Die Anwesenheit von Bohnen- oder Wickenmehl veranlasst in diesem Falle eine feurige Rothfärbung. Ein anderes Verfahren gründet sich auf den Nachweis von Legumin. Man entzieht dem zu untersuchenden Mehle den Kleber, löst durch Hinzufügen von NH_3 zum Waschwasser das vorhandene Legumin, lässt die Stärke absetzen, filtrirt und säuert das Filtrat mit sehr verdünnter H_2SO_4 an. Das Legumin wird auf diese Weise gefällt, abfiltrirt und gewogen; 0,90 g Legumin entsprechen 5 % Leguminosenmehl. Auch andere Leguminosenmehle lassen sich nach dem vorstehenden Verfahren nachweisen.

Ueber eine *Verfälschung von Mehl mit 10 % Gyps* berichtet Niederstadt [2]). — Auch soll öfters Mehl in den Handel kommen, dessen *Ranzidität,* auf Oelsäure berechnet, 8—9 % beträgt. — Ebenso wird an gleicher Stelle berichtet, dass in Boston verschiedene Mehle aufgefunden wurden, die in Büchsen mit *schwefliger Säure gebleicht* waren; die letzteren waren zum grössten Theile oxydirt.

In den Semmeln eines Bäckers zeigten sich nach P. Loh-

1) Chem. Centralbl. 1893, I, 898. 2) Chem. Ztg. 1893, 155.

mann[1]) plötzlich sehr vereinzelt auftretende, grünblau gefärbte Stellen. Beim Durchsuchen des Mehles mit der Lupe war nichts Verdächtiges zu erkennen. Wurde das Mehl mit Wasser angefeuchtet, so erschienen jedoch intensiv blau gefärbte Puncte, als deren Ursache das *Vorhandensein von Kupfervitriol* constatirt wurde. Nach Verf. konnte das letztere nur dadurch in das Mehl gelangt sein, dass ein mit Kupfervitriol gebeizter Saatweizen mit reinem Weizen zusammen vermahlen wurde.

Ein *Roggenmehl,* welches beim Anrühren des Teiges einen höchst widerwärtigen Geruch entwickelte, war nach Th. Waage[2]) aus Roggen hergestellt, der behufs Vernichtung der hineingekommenen Kornwürmer mit Chlor ausgeräuchert worden war. Ein *Weizenmehl,* in dem, namentlich beim Anfeuchten, blaue Pünctchen erkennbar waren — auch die daraus hergestellten Weissbrödchen zeigten blaue Flecke —, enthielt einen blauen Farbstoff, von unerfahrener Hand vielleicht zugesetzt, um die Weisse des Mehles zu heben. Kupfersulfat war, trotz gegentheiliger Behauptung von anderer Seite, nicht nachzuweisen. Endlich zeigte ein Berliner Roggenmehl einen erheblichen Maisgehalt. — Siedler ist gleichfalls bei der Untersuchung der jüngst vorgekommenen blaufleckigen Weissbrödchen (s. oben) zu dem Resultate gekommen, dass, wie Waage beiläufig erwähnt hatte, Kupfersulfat ganz sicherlich nicht, wie Lohmann angegeben hatte, die Ursache der Flecke sei; auch Kinzel bestätigte dies.

Vergleichende chemische Untersuchung der Roggenzwiebacke mit und ohne Weizenzusatz; von Thal[3]).

Analysen zweier Kindermehle (Aichler's und Punzmann's Kindermehl)[4]).

Die *Analyse eines russischen Kindermehles* von J. J. Martinsen in Moskau veröffentlichte A. Jürgens[5]).

Künstlich gefärbte Teigwaaren; von H. Könyöki[6]).

Nachweis von Eidotter in Backwaaren; von H. Salzmann[7]). Nach dem Bein'schen Verfahren zur quantitativen Bestimmung des in einer Backwaare vorhandenen Eidotters — Ermittelung der Phosphorsäure in dem veraschten Aetherextract (s. Jahresber. d. Pharm. 1890) — hat Salzmann in einem gegebenen Fall Untersuchungen über die Bestimmung des vertragsmässig ausbedungenen Gehaltes von Eiernudeln an Eidotter angestellt und gleichzeitig Controlversuche ausgeführt. Von zuverlässigen Personen wurden Eiernudeln mit einem Gehalte von 6, 2 und 4 Eiern auf 1000, 1000 und 900 g Weizenmehl angefertigt. Nach der Fertigstellung wurden die Nudeln in ein feines Pulver verwandelt und zu verschiedenen Zeiten untersucht. Alle Aetherextracte wurden aber gleichmässig unter Zusatz von Salpeter verascht, die Asche wurde in

1) Pharm. Ztg. 1893, 275. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 158. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 371. 4) ebenda 376. 5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 337. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 34. 7) Pharm. Centralh. 1893, 174.

heissem Wasser gelöst und in der Lösung wurde mit Magnesiamixtur in bekannter Weise die Phosphorsäure bestimmt. Zur Ermittelung, wie viel von dem Aetherextract auf das Weizenmehl, und wie viel auf die Eier entfalle, wurde auch in dem zur Anfertigung der Nudeln verwendeten Mehle die Extractbestimmung ausgeführt. Die Zuverlässigkeit des Bein'schen Verfahrens vorausgesetzt und ferner angenommen, dass bei Anfertigung der Nudeln nur kleinste Eier mit einem Gesammtgewicht von etwa 30 g und einem Dottergewicht von 10 g verwendet seien, was indessen nicht wahrscheinlich ist, so hätten nach der oben angegebenen Berechnung (1,1290 g Phosphorsäure = 100 g Dotter) resultiren müssen 5,08, 1,88 und 3,92 Dottersubstanz bezw. 0,0573, 0,0212 und 0,0442 % Phosphorsäure. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Untersuchungsergebnissen geht aber hervor, dass die aus Eiernudeln in den Aetherauszug übergehende Menge Phosphorsäure nicht mit Sicherheit auf die in den Nudeln vorhandene Menge Eisubstanz schliessen lässt. Es mag zugegeben werden, dass unter gewissen noch näher festzustellenden Umständen die die Phosphorsäure liefernden Verbindungen, das Lecithin und die Glycerinphosphorsäure, zum grossen Theil in den Gebäcken unzersetzt erhalten bleiben und in den Aetherauszug übergehen können, und dass also in solchen Fällen aus der gefundenen Menge Phosphorsäure auf die zu den Gebäcken verwandte Menge Eier geschlossen werden kann. Jedenfalls entzieht es sich aber der Beurtheilung des untersuchenden Chemikers, ob bei Zubereitung einer Handelswaare jenen Umständen Rechnung getragen worden ist. Das Weizenmehl bietet, unter verschiedenen Verhältnissen extrahirt, keine nennenswerthen Schwankungen hinsichtlich des Aetherextracts, wogegen diese Schwankungen bei den Eiernudeln nicht unerheblich sind. Der Ansicht Bein's, dass die Menge des Aetherextracts nicht durchaus entscheidend bei der Beurtheilung eihaltiger Backwaaren sein könne, muss mit Rücksicht auf die grossen Schwankungen des Fettgehalts in verschiedenen Weizenmehlsorten, wie sie auch bei Salzmann's Versuchen zu Tage traten, zwar beigetreten werden, indessen scheint vorläufig dem Aetherextracte noch mehr Bedeutung zuzukommen als der Phosphorsäure. Wenigstens ist es nicht möglich, aus einem sehr geringen Gehalt an ätherlöslichen Phosphorsäureverbindungen einen entsprechend geringen Gehalt an Eisubstanz in den Backwaaren allgemein herzuleiten. Die zur Entscheidung gestellte Frage, ob die gelieferten Eiernudeln die vertragsmässig ausbedungenen 6 Eier „auf 1 kg" Nudeln enthielten, ist auf Grund der gefundenen Aetherextractmengen verneint worden. Es war mit Sicherheit anzunehmen, dass weniger als 6 Eier verwendet waren, und es konnte als sehr wahrscheinlich hingestellt werden, dass für die erste Lieferung nicht mehr als zwei, für die zweite nicht mehr als vier kleinste Eier einem Kilogramm Mehl zugesetzt waren.

Blaues Getreide; von Th. Waage [1]).

1) Pharm. Centralh. 1898, 73.

Die *Präexistenz des Klebers im Getreide* hat Balland[1]) nachgewiesen.

Ed. Hanausek[2]) empfiehlt ein neues Verfahren zur *Bestimmung der Grössen der Stärkekörner,* welches in folgender Weise zur Ausführung gelangen soll. Von jedem Präparat wird das grösste Stärkekorn besonders verzeichnet. Zwanzig Präparate (in Wasser) sind auf diese Weise durchzumustern. Man gewinnt damit eine Reihe grösster Werthe, worunter sich ein relatives Minimum befinden wird. Der Durchschnittswerth aus der Reihe giebt einen Mittelwerth der einzeln gefundenen Maxima (maximaler Mittelwerth). Diese Methode soll vor der bisher üblichen Ermittlung der summarischen Mittelwerthe sowie der sog. unteren und oberen Grenzwerthe den Vorzug verdienen. Der Verfasser giebt folgendes Beispiel an:

	Summarischer Mittelwerth	Maximaler Mittelwerth	Relatives Maximum
Weizen	33	42	52
Roggen	41	49	59
Gerste	25	32	40

(in Mikromillimetern).

Wenn man nach der Methode der „kleinsten Quadrate“ aus einer Versuchsserie in einem bestimmten Falle den (wahrscheinlich) wahren Werth berechnet, so kommt das relative Maximum nahe dem absoluten Maximum, von diesem nur um ein geringes Plus oder Minus variirend.

Ueber ein *besonderes Verhalten der Weizen-, Roggen- und Gerstenhaare* berichtet Ed. Hanausek[3]). Derselbe hat die Körner der genannten Getreidehaare der Einwirkung von absolutem Alkohol ausgesetzt und alsdann genaue Messungen der Breite, der Wanddicke und Lumenweite der Haare vornehmen lassen. Diese haben Folgendes ergeben: 1. Weizenhaare werden durch absoluten Alkohol im Lumen an der Basis verengt, nach der Mitte hin erweitert; das letztere tritt am häufigsten ein. 2. Roggenhaare werden durch absoluten Alkohol im Lumen an der Basis nicht oder wenig verengt, nach der Mitte hin immer verengt. 3. Gerstenhaare sind vornehmlich dreierlei Art: a) lange Haare mit dicker Wand und engem Lumen (wie beim Weizen); b) kurze, kegelförmige Haare; c) unterhalb der Spitzen dünnwandige Haare, mit weitem Lumen, die an ihrer Basis keine zwiebelartige Verbreiterung zeigen. — Gerstenhaare werden durch absoluten Alkohol im Lumen an der Basis etwas verengt, auch die dünnwandigen Haare zeigen im Lumen an der Basis eine Verengung. Diese grössere Resistenz dürfte im Siliciumgehalte derselben begründet sein. In jedem Falle ist zu diagnostischen Beobachtungen der Einfluss des absoluten Alkokols zu berücksichtigen, insbesondere dann, wenn hochfeine Mehle der Prüfung unterliegen.

---

1) Compt. rend. 1893, CXVI, 202. 2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1893, 857. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 150

Veränderung des Brodes beim Schimmeln. Anlässlich der Meinungsverschiedenheit zwischen einem Handelschemiker, der aus einem Befunde von 20 % Proteïn eines in Beschlag genommenen, stark verschimmelten Brodes auf einen Zusatz von Bohnenmehl geschlossen hatte, und dem Gutachten einer Versuchsstation hat A. Hebebrand [1]) Versuche über den *Einfluss der Schimmelpilze auf die Zusammensetzung des Brodes* angestellt und aus diesen Versuchen die Schlussfolgerung gezogen, dass verschimmeltes Brod stets proteïnreicher und reicher an anderen Bestandtheilen (ausschliessl. der Kohlehydrate) sein muss als das ursprüngliche Brod, aus welchem es hervorgegangen ist. Deshalb kann aber auch der im verschimmelten Brod gefundene Proteïngehalt nicht maassgebend sein für die Beurtheilung des ursprünglichen Brodes vor dem Schimmeln.

Bei Anwendung des folgenden, genau innezuhaltenden *Verfahrens zur Fettbestimmung im Brod* gelangte E. Polenske [2]) zu constanten Zahlen: In einer 200 cc fassenden Flasche mit gut schliessendem Glasstopfen wurden 10 g Brodpulver mit 50 cc Wasser, welchem 1 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 zugesetzt worden war, übergossen, gemischt und durch 1½ stündiges Einstellen des mit dem Stopfen lose verschlossenen Gefässes in lebhaft kochendes Wasser die Inversion der Stärke herbeigeführt. Nach Verlauf einer Stunde wurde der Inhalt der Flasche durch leichtes Schwenken nochmals gemischt. Die noch heisse Flüssigkeit wurde zum Abstumpfen der Säure dann vorsichtig mit circa 1 g pulverisirtem Marmor versetzt, 50 cc Chloroform zugegeben und ca. 15 Minuten geschüttelt. Am nächsten Morgen hatte sich soviel klares Chloroform abgeschieden, dass mittels einer Pipette 20—25 cc desselben entnommen werden konnten. Das Chloroform wurde durch ein mit Chloroform befeuchtetes Filter von 5 cc Durchmesser in ein Wägegläschen filtrirt, das Filter mit Chloroform nachgewaschen, und nach dem Verdunsten des Chloroforms das extrahirte Fett gewogen. Bei Anwendung von Aether als Extractionsflüssigkeit (80 g) wurde fast durchgängig eine grössere Ausbeute erzielt, die Differenz war indessen so gering, dass dem Chloroform des dadurch erhaltenen reineren Rohfettes wegen der Vorzug eingeräumt wurde. Die in drei Tabellen angegebenen Zahlen, die eine ansehnliche Anzahl von Analysen belegen, beweisen, dass sich auf diesem Wege das Brodfett mit Sicherheit bestimmen lässt und dass im Gegensatz zu der bisherigen Annahme nur ein geringer Theil des Fettes durch den Backprocess verloren geht. Die von Polenske angegebene Methode hat vor der von Weibull angegebenen (Jahresber. 1892) ausserdem noch den Vorzug der Einfachheit.

Zum *Nachweise der Seife in Brod und sonstigem Gebäck* wird letzteres nach Herlant [3]) in getrocknetem und gepulvertem Zu-

1) Hyg. Rundsch. II, 1057. 2) Arb. d. Kais. Gesundheitsamts 1893, Bd VIII, 678. 3) Rev. intern. des Falsif. 1893, I, 7.

stande zunächst mit 92 %ig. Alkohol extrahirt; den hierbei bleibenden Rückstand erschöpft man nach dem Trocknen mit Aether. Beide Auszüge werden eingedampft, getrocknet und gewogen. Das alkoholische Extract wird mit heissem Wasser aufgenommen und mit $\frac{n}{10}$-Alkali titrirt. Der ätherische Auszug enthält die im Brod enthaltenen Fette, welche vom Mehl, von Butter, Milch oder sogar von Oelen herrühren können, welch' letztere mit der Seife zugleich dem Teige zugesetzt werden. Eine zweite Probe des Brodes verascht man, behandelt die Asche mit Wasser und bestimmt im Filtrate der wässerigen Lösung die Alkalinität mit $\frac{n}{10}$-Säure. Zwei vom Verfasser untersuchte Brode, von denen das eine auf 100 g Mehl einen Zusatz von 3 g Marseiller Seife erhalten hatte, welche in Wasser gelöst und mit einem Kaffeelöffel Olivenöl emulgirt war, lieferten folgende Zahlen:

In 100 g Brod	Reines Brod	Brodanit-Seife
Alkohol. Extract	3,85 %	3,36 %
Aether. Extract	0,59 %	1,63 %
Zur Neutralisation des alkohol. Extracts verbrauchte cc $\frac{n}{10}$-KOH	47,0 cc	98,0 cc
Asche	3,66 %	1,62 %
Alkalinität in cc $\frac{n}{10}$-Säure	23,0 cc	30,0 cc

Unter dem Namen *Patent-Brodöl* wird nach einer Mittheilung von Hefelmann[1]) den Bäckern ein Oel zum Ausstreichen der Backbleche angeboten, welches sich nach vorgenommener Untersuchung als Paraffinöl von orangerother, grünroth fluorescirender Färbung erwies. Nach dem Genusse von Kuchen, welcher in Blechen gebacken war, die zuvor mit Patent-Brodöl bestrichen worden waren, sind Erkrankungen beobachtet worden. Hefelmann erklärt das Patent-Brodöl, welches amerikanisches Palmöl sein soll, für nichts anderes als ein Maschinenschmieröl.

Ueber das *Auftreten rother Flecke im Brod und dessen Ursache* bringen P. Schneider[2]) sowie Dannenberg[2]), ebenfalls B. Hellwig[3]) einige Mittheilungen.

Vergiftungserscheinungen durch Micrococcus prodigiosus im Brod. Ueber einen genau verfolgten Fall des Auftretens der rothen Flecke im Brod berichtet V. Malenchini[4]).

Zum *Nachweis des Mutterkorns* bringt C. Hartwich[5]) einige Beiträge.

---

1) Pharm. Centralh. 1893, 405. 2) Pharm. Ztg. 1893, 411. 3) ebenda 426. 4) Bollet. Chim. Farm. 1893, No. 20; Pharm. Ztg. 1893, 746. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1893, 369.

Ersatzmittel des Getreidebrodes; von Th. Waage[1]).

Beiträge zur Brodfrage; von E. Sell[2]).

Ueber *Herstellung und Nährwerth des Brodes in ihren Beziehungen zu einander;* Vortrag von W. Prausnitz[3]) auf der 12. Vers. d. fr. Vereinig. bayer. Vertr. d. angew. Chemie.

Ueber den *Säuregehalt des Brodes und seine hygienische und national-ökonomische Bedeutung;* von K. B. Lehmann[4]).

Grundsätze richtiger Ernährung und Mittel, ihnen bei der ärmeren Bevölkerung Geltung zu verschaffen; Vortrag von Pfeiffer[5]) vor der Versammlung des Deutschen Vereins für öffentl. Gesundheitspflege in Würzburg 1893.

Reformen auf dem Gebiete der Brodbereitung; Vortrag von K. B. Lehmann[6]), ebendort gehalten.

Diabetikerbrod. Ebstein[7]) giebt für Laien und Bäcker Vorschriften zur leichten Herstellung des von ihm empfohlenen *Aleuronatbrodes* aus Cerealien und Aleuronat von Dr. Hundhausen.

Ueber *Diabetikerbrode* bringt Hellwig eine kurze Notiz, in welcher er die Zusammensetzung der Fromm'schen Conglutinbackwerke nicht für eine günstige hält, dagegen glaubt, dass das neue Fromm'sche Diabetikerbrod mehr Beachtung verdiene. Diese Ansicht wird von Hefelmann[8]) nicht getheilt. Das neue Fromm'sche Diabetikergebäck enthält nach Hefelmann ca. 20 % Eiweiss, 40 % Fett, 23 % Kohlehydrate und 10 % Wasser.

Ueber die *chemische Zusammensetzung und den Nährwerth des Samens von Chenopodium album L.;* von G. Baumert und K. Halpern[9]), sowie N. D. Salmenew[10]).

Ueber *russisches Hungerbrod* berichten G. Baumert und K. Halpern[11]). Eine den Verfassern von Kobert übermittelte Brodprobe ergab bei der Analyse 4,18 % Wasser, 15,13 % N-haltige Stoffe, 3,27 % Fett, 12,28 % Holzfaser, 13,95 % Asche und 51,19 % N-freie Extractivstoffe, während Roggenbrod im Mittel 42,27 % Wasser, 6,11 % N-haltige Substanzen, 0,43 % Fett, 0,49 % Holzfaser, 1,46 % Asche und 49,25 % N-freie Extractivstoffe enthält. Aus diesen Analysenergebnissen folgt nun, dass Chenopodiumbrod an stickstoffhaltigen Bestandtheilen und Fett dem Roggenbrod überlegen ist, dass jedoch dieser Vorzug durch den hohen Holzfasergehalt und Aschegehalt sowie durch den Mindergehalt an stickstofffreien Extractivstoffen sehr stark herabgemindert wird. Diese Thatsache wird anderseits auch durch die von Dr. Popow in Moskau angestellten Ernährungsversuche mit Chenopodiumbrod bestätigt. Ratten gingen nach mehrmaliger

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 514. 2) Arb. d. Kais. Gesundheitsamts VIII, 608—677. 3) Bericht S. 5; Referat in Apoth. Ztg. 1893, 396; Pharm. Ztg. 1893, 493. 4) Münch. med. Wochenschr. 1893, 96. 5) Pharm. Ztg. 1893, 346. 6) Auszüge in Pharm. Ztg. 1893, 346; Pharm. Centralh. 1893. 324 u. 422. 7) Die Vorschriften sind mitgetheilt in Deutsch. Med. Ztg. 1893, No. 18; Ph. Ztg. 1893, 290; Ph. Centralh. 1893, 361. 8) Pharm. Centralh. 1893, 283. 9) Arch. Pharm. 1893, 641. 10) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 226. 11) Archiv d. Pharm. 1893, 644.

Gabe von diesem Brode zu Grunde und zeigten bei der Obduction Symptome eines starken Magen- und Darmkatarrhs; Menschen, die mit diesem Brode ernährt wurden, zeigten nach mehrtägigem Genuss eine Abnahme am Körpergewicht von 2—3 kg und klagten über allgemeine Körperschwäche, ein unangenehmes Gefühl in der Magengegend sowie über leichte Schwindelanfälle.

Zur *Kenntniss der Eigenschaften des Nothbrodes*; von F. K. Stefanowsky[1]).

Analyse des russischen Hungerbrodes; von R. Rouma[2]).

Mittheilungen über Chenopodin und den Nachweis des Chenopodiumsamens in Mahlproducten liefern G. Baumert und K. Halpern[3]). Bei dieser Untersuchung ergab sich, dass der Chenopodiumsamen Betaïn und nicht wie von andrer Seite angenommen worden ist, ein Alkaloïd (Chenopodin) noch auch Leucin als wirksamen Bestandtheil enthält. Da das Betaïn als unschädlicher Stoff bekannt ist, auch Saponinsubstanzen, sowie Oxalsäure, die angeblich in einigen Chenopodiaceen vorkommen, in dem Chenopodiumsamen nicht nachgewiesen werden konnten, so bleibt die Frage über die schädliche Wirkung des Samens vorderhand noch ungelöst und vermuthen die Verfasser nur, dass vielleicht ein ätherisches Oel, von dem eine kleine Menge aus dem Extracte des Samens isolirt werden konnte, vielleicht die Ursache der physiologisch wirksamen Bestandtheile ist. — Um einen Nachweis von Chenopodiumsamen in Mehlproducten zu ermöglichen, schlagen Baumert und Halpern vor, eine von Vogl angegebene Reaction zur Mehlprüfung zu benutzen. Chenopodiumhaltiges Mehl giebt nämlich bei mehrstündiger Berührung mit salzsaurem Weingeist, namentlich in der Wärme eine blassrothe bis tiefrothe Färbung, die an sich zwar noch kein Beweis für die Anwesenheit von Chenopodiumsamenmehl ist, aber einen bezüglichen Hinweis für die mikroskopische Untersuchung liefert.

Ueber *Saponin und das der Kornrade im Besonderen;* von R. Kobert[4]). Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen über die Saponine sucht der Verf. die Mittheilungen von Hanausek, Kornauth und Arche, welche in der Verfütterung der Kornrade eine Gefahr nicht erblicken, zu widerlegen. Der einzig sichere Ausweg der Verwendung von Kornrade bleibt darnach der schon früher vom Verf. gemachte Vorschlag, die Samen so zu schroten, dass der Embryo an der Schale hängen bleibt, was leicht möglich ist. Dann kann man den ausserordentlich brauchbaren Mehlkern selbst als Menschennahrung verwenden. Die Kleie ist nach Lehmann in eisernen Pfannen zu rösten, was wenig kostet und den Werth derselben als Futter für Vieh nicht herabmindert. So geröstet ist nämlich der Embryo in Folge Zersetzung des Agrostemma-Sapotoxins entgiftet und kann von allen Thieren selbst bei bestehendem Darmkatarrh ohne Schaden gefressen werden.

1) Inaug. Diss. Kasan 1893; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 358. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 168. 3) Archiv d. Pharm. 1893, 648. 4) Pharm. Post 1892, 1189 u. 1261.

Zur *Kornradenfrage;* von C. Kornauth [1]). Eine Entgegnung auf die Abhandlung von Kobert.

Honig.

Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus. Gruppe Vb. Honig; von M. Mansfeld [2]).

Beschlüsse des Vereins schweiz. analyt. Chemiker (in St. Gallen, 28—30. Sept. 1893) *betr. Untersuchung und Beurtheilung des Honigs* [3]).

Das *Haenle'sche Verfahren zur Untersuchung des Honigs* beruht auf der Annahme, dass jeder echte Honig nach geeigneter Dialyse optisch inactiv werde. Von vornherein mussten die Formeln Bedenken erregen, die Haenle zur Berechnung der Menge des Zusatzes von Stärke- oder Rohrzuckersirup aufstellte. Er setzte nämlich das optische Drehungsvermögen der Honiglösung (1 + 2) bei Blüthenhonig stets gleich — 30°, bei Tannenhonig stets gleich + 30°; dasselbe unterliegt in Wirklichkeit sehr erheblichen Schwankungen. Während, wie bereits im Jahresber. 1892 mitgetheilt, A. Sendele bei Anwendung der Haenle'schen Methode durchaus sichere Resultate erhalten haben will, wird dieselbe von anderen Seiten übereinstimmend für unbrauchbar erklärt. B. Fischer, ebenso E. Dieterich sowie M. Mansfeld (s. Jahresber. 1892) konnten die Angaben von Haenle nicht bestätigt finden; Versuche von Carl Amthor [4]) ergaben, dass sowohl links- wie auch rechtsdrehende Honige und sogar schwache Glykoselösungen noch nach 5tägiger Dialyse optisch activ sind. Um die Haenle'sche Methode der Honigprüfung zu erproben, vermischte Amthor den Rest eines von Sendele mit 25 % versetzten und an die verschiedenen Chemiker, darunter an Amthor gesandten Honigs mit dem gleichen Gewicht eines sehr stark linksdrehenden Naturhonigs, färbte das Gemisch mit Caramel dunkel und schickte dasselbe, das nun 12,5 % Glykose und etwa 4,65 % Dextrin enthielt, an Haenle zur Untersuchung, welcher den Honig für ein echtes, nicht zu beanstandendes Naturproduct erklärte.

Gegen die Abhandlung Amthor's veröffentlichte O. Haenle [5]) eine Erwiderung.

M. Mansfeld [6]) prüfte nochmals das Verfahren von Haenle und fand, dass alle Honige, auch die linksdrehenden, nach genügend langer Dialyse rechtsdrehend werden; in keinem Falle trat bei einer Versuchsdauer bis zu 36 Stunden optische Inactivität ein. Die Rechtsdrehung der dialysirten Lösung wird durch Traubenzucker hervorgerufen; in allen Fällen konnte direct reducirender Zucker nachgewiesen werden.

A. Neuburger [7]) wendet sich gegen die Kritik, die Mansfeld

---

1) Pharm. Post 1893, 65. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 69. 3) Apoth. Ztg. 1893; Pharm. Ztg. 1893. 4) Journ. der Pharm. f. Elsass-Lothr. 1892, No. 12; s. auch Pharm. Ztg. 1893, 110. 5) ebenda 1893, No. 1. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 33. 7) ebenda 163.

an dem Haenle'schen Dialysirverfahren geübt hat. Er hält die dort angeführten Untersuchungen zum Theil für directe Beweise der Brauchbarkeit des Haenle'schen Verfahrens und bringt neue Beispiele dafür bei. In einer Erwiderung auf die vorstehende Abhandlung weist M. Mansfeld [1]) mehrere ihm gemachte Vorwürfe zurück.

E. Dieterich [2]) erklärte auf Grund wiederholt angestellter Versuche die Haenle'sche Methode wiederum für unbrauchbar. Linksdrehende, rechtsdrehende und mit Stärke- oder Rohrzucker gefälschte Honige verhalten sich bei der Dialyse fast vollständig gleich. Die linksdrehenden Bestandtheile gehen am raschesten durch die Membran. In Folge dessen werden die rechtsdrehenden Honige zunächst stärker rechtsdrehend, die linksdrehenden zunächst schwächer linksdrehend. Schliesslich tritt bei den letzteren auch ein Punct ein, bei welchem sie rechtsdrehend werden. Fährt man mit der Dialyse weiter fort, so wird die Rechtsdrehung zunächst stärker, nimmt aber schliesslich langsam ab. Ebenso verhalten sich die mit Glykose oder Rohrzucker verfälschten Honige. Setzt man die Dialyse lange genug fort, so erhält man zuletzt eine inactive Flüssigkeit. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es aber vollständig gleichgültig, ob der zu untersuchende Honig echt oder ob er mit Glykose oder Rohrzucker gefälscht ist. Ja, dieser Punct tritt bei den rechtsdrehenden Naturhonigen gewöhnlich später ein, als bei den gefälschten Honigen.

Th. Weigle [3]) theilt mit, dass er mit dem Haenle'schen Verfahren der Dialyse des Honigs keine günstigen Erfahrungen gewonnen habe. In ähnlichem Sinne äusserten sich Mansfeld und Rupp. Es wurde eine Resolution angenommen, dass nach den bisherigen Erfahrungen die Untersuchungsmethode von Haenle nicht geeignet erscheint, in allgemeine Anwendung gezogen zu werden.

E. Beckmann [4]) bemerkt, dass die *Gährungsmethode zum Nachweise von Glykose in Blüthenhonig* sehr brauchbar sei, doch müsse man in der Auswahl der zu verwendenden Hefe sehr vorsichtig sein. Man müsse daher zur Controle nebenher Zuckerlösung vergähren lassen und die verbleibende Rechtsdrehung bei der Berechnung in Abzug bringen, weil Presshefe öfter dextrinartige Stoffe selbst enthalte. So wenigstens müsse man verfahren, wenn absolut reine Hefe nicht mit Zuverlässigkeit zu erhalten sei.

Ueber die Zusammensetzung des russischen Honigs berichtet W. L. Villaret. [5])

Die *Untersuchung der Honige* wird von E. Dieterich [6]) Mangels besserer Methoden noch nach dem Lenz'schen Verfahren ausgeführt; er erhielt folgende Zahlen:

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 165. 2) Helfenb. Annal. 1892. 3) Ber. über die 12. Vers. bayer. Vertr. d. angew. Chem. 1893, 18. 4) Pharm. Ztg. 1893, 584. 5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 55 u. 71. 6) Helfenb. Annal. 1892.

Honigsorte	Zahl der Proben	Lösung 1 + 2 spec. Gew.	Lösung 1 + 2 dreht Grad	Säurezahl
Amerikanischer . . .	6	1,12—1,13	— 9,6 bis — 13,6	11,20—21,28
Kroatischer	1	1,112	— 14	14,56
Istrischer	10	1,103 - 1,108	— 9,6 bis — 13,4	12,32—23,52
Dalmatinischer . . .	4	1,107—1,108	— 12,6 bis — 14,9	11,76—17,08
Deutscher	3	1,112—1,114	— 6,7 bis — 14,8	12,6 —16,5

Ueber die *Zusammensetzung des russischen Honigs und über Ergebnisse der Untersuchung mit Stärkezuckersirup verfälschten russischen Honigs* berichtete W. L. Villaret.[1])

A. Fajans[2]) hat den sogenannten *„Türkischen Honig"*, jenes weisse, klebrige und in grossen würfelförmigen Klumpen auf allen Jahrmärkten und Messen feilgehaltene Product, untersucht und 7,97 % Wasser, 56,78 % Invertzucker, 31,02 % Rohrzucker, 0,31 % Asche und 3,92 % in 80 %igem Alkohol unlösliche Bestandtheile gefunden. Aus der weiteren Untersuchung geht hervor, dass der Türkische Honig u. a. 2,67 % gummiartige Bestandtheile, 1,09 % Alaun und 0,16 % Gyps enthält.

Essig.

Bezüglich der Prüfung des Essigs macht S. A. Vasey[3]) darauf aufmerksam, dass der Geruch nach Essigsäure leicht Veranlassung dazu wird, einen *Gehalt an Theerölen* zu übersehen. Zum Nachweis der letzteren benutzt Verfasser das Verhalten des Essigdestillates gegen Bromwasser. Bei Gegenwart von Theerölen erhält man nach Zusatz von Bromwasser (im Ueberschuss) einen Niederschlag von Tribromkresolen.

G. Griggi[4]) empfiehlt Rosanilinchlorhydrat (Fuchsin) als *Reagens zur Erkennung der Mineralsäuren im Essig.* In einer flachen Porzellanschale vertheilt man 1 cc des betr. Essigs und lässt einen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Rosanilinchlorhydrat (25 g Fuchsin in 100 cc 90 %ig. Weingeist) hinzutreten. Ist der Essig rein, so wird die rothviolette Farbe des Fuchsins nach der Mischung der beiden Flüssigkeiten nicht verändert. Bei Anwesenheit von Mineralsäuren dagegen färbt sich auch bei kleinen Mengen (1 %) die Mischung schmutzig gelb. Die charakteristische Farbe des Fuchsins erscheint wieder nach der Neutralisation mit einem Alkali.

E. Nickel[5]) bemerkt hierzu, dass auch die *Farbenreaction des Lignins mit Hülfe von Phloroglucin* und Mineralsäuren für den Nachweis anorganischer Säuren neben organischen geeignet sei. So soll $^1/_2$ % Salzsäure in Essig noch eine deutliche Farbenreaction geben.

---

1) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1893, 55 u. 71. 2) Chem. Ztg. 1893, 1826. 3) Chem. News. 61, 254. 4) Selmi 1893, 176; Chem. Ztg. 1893, Rep. 276. 5) Chem. Ztg. 1893, Nr. 91.

Zur *Säurebestimmung im Essig* empfiehlt Vanino [1]) zu der von Baumann und Kux [2]) angegebenen Methode der Bestimmung organischer und anorganischer Säuren mittels Jodkalium, jodsaurem Kalium und Wasserstoffsuperoxyd, insonderheit für die von Kux ausgearbeitete *Essigsäurebestimmung* die Verwendung des Apparates, welchen er (Varino) [3]) zur Bestimmung des Chlorkalkes angegeben hat (Kux bedient sich dazu des von P. Wagner abgeänderten Azotometers). Zur Gehaltsbestimmung verwendete Vanino gewöhnlichen gefärbten Speiseessig und stellte den Gehalt desselben zur Controle titrimetrisch mit Kalilauge fest. Eine gleiche Menge, nämlich 10 g, nahm er zur gasvolumetrischen Bestimmung in Angriff, brachte dieselbe, gemischt mit einer Lösung von 4 g Jodkalium und 0,8 g jodsaurem Kalium, mittels einer Pipette in den unteren Theil eines gewöhnlichen Präparatenglases, in welchem ein kleiner Glascylinder eingeschmolzen war, der zur Aufnahme des alkalisch gemachten Wasserstoffsuperoxydes diente. Nach mindestens 2stündigem Stehen setzte er das Gefäss in Verbindung mit dem Apparate, brachte es dann, indem er die Wandungen desselben möglichst wenig mit der Hand berührte, in eine rasche, drehende Bewegung und schüttelte tüchtig um, um die beiden Lösungen so schnell wie möglich zu vermischen. Der sich entwickelnde Sauerstoff drängte nun ein ihm gleiches Volumen Wasser aus der Ausflussröhre in das graduirte Messgefäss. Man wartet bei jedem Versuch ungefähr 5 Minuten und liest dann die Wassermenge in dem Cylinder ab. Die Berechnung kann mittels der von Kux berechneten Tabelle geschehen. Hat man z. B. bei 17° und einem reducirten Barometerstand von 718 mm bei Anwendung von 10 g 120 cc abgemessen, so erhält man durch eine einfache Multiplication den Procentsatz des Essigs an Essigsäure. Temperatur 17°. Barometerstand red. 718 mm. 1 cc Sauerstoff = 4,67 Essigsäure. Abgemessen 120 = 5,604 %.

Cacao. Chocolade.

Zur *chemischen Charakteristik der Coffeïn und Theobromin enthaltenden Nahrungs- und Genussmittel* hat A. Hilger [4]) einen wichtigen Beitrag geliefert. Bei den Bestimmungen des Coffeïns und Theobromins in Cacaopräparaten, Kolanüssen, Thee- und Kaffeesorten sind die bisher vorgeschlagenen Methoden wegen der wechselnden Resultate immer wieder verworfen worden und sogar bei Anwendung ein- und derselben Untersuchungsmethode konnten vielfach keine übereinstimmenden Resultate erzielt werden. Angeregt durch diese Thatsache wendete sich Verf. zunächst dem genaueren Studium der Bestandtheile der Kola- und Cacaosamen

1) Durch Pharm. Ztg. 1893, 738. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 679. 3) ebenda 1890, 509. 4) Deutsche Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893, Heft 3.

zu. Hilger konnte aus den Kolanüssen ein stickstoffhaltiges Glykosid „Kolanin" darstellen, welches schon beim Erhitzen mit Wasser bei 60—70° eine theilweise Zersetzung erfährt, besser aber beim Kochen mit 10—15 %iger Schwefelsäure am Rückflusskühler, wobei sich Coffeïn, Dextrose und Kolaroth abspalten. Dem reinen Kolaroth kommt die Molekularformel $C_{14}H_{13}(OH)_5$ zu, seinen Reactionen nach steht es den Gerbstoffen nahe. Des Weiteren konnte Verf. aus den Kolanüssen ein diastatisches Ferment isoliren, welches sowohl Stärke bei 40 bis 50° in Zucker überzuführen, als auch das Kolanin nach 10—12stündiger Einwirkung in Coffeïn, Dextrose und Kolaroth zu spalten vermochte. — Auch in den Cacaosamen fand Verf. ein stickstoffhaltiges Glykosid und ein diastatisches Ferment, welches das erstere in Theobromin, Dextrose und Cacaoroth spaltete. Das Cacaoroth ist wie das Kolaroth ein stickstofffreier Körper und besitzt die Formel $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$. Aus den bisherigen Ergebnissen der Untersuchungen des Verf. geht zur Evidenz hervor, dass es, um absolut zuverlässige Werthe bei der Bestimmung von Coffeïn und Theobromin in den Kolanüssen und Cacaopräparaten zu erhalten, nothwendig ist, die Glykoside vollkommen zu spalten, bevor man an eine Isolirung von Coffeïn oder Theobromin denken kann.

Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntniss der Cacaobohnen; von H. Beckurts und C. Hartwich.[1]) Es wurden 23 verschiedene Handelssorten der makroskopischen und mikroskopischen Untersuchung unterzogen.

Weitere *Beiträge zur chemischen Kenntniss der Cacaobohnen* lieferte H. Beckurts.[2]) Die Beiträge beziehen sich auf Untersuchung des Fettes, des Theobromin-, Aschen- und Stärkegehaltes 23 verschiedener Sorten Cacaobohnen.

Zur *quantitativen Trennung von Theobromin und Coffeïn;* von H. Brunner und H. Leis.[3]) Die Verfasser haben versucht, aus Gemengen von Theobromin und Coffeïn das Theobromin durch ammoniakalische Silbernitratlösung abzuscheiden. Zur Prüfung der Methode wurden 0,2 g Theobromin und 0,5 g Coffeïn in 200 cc Wasser gelöst, mit 5 cc Salmiakgeist, sowie 0,6 g Silbernitrat versetzt, und das Ammoniak durch Kochen völlig verjagt. Das ausgeschiedene Theobrominsilber wurde noch warm (bei etwa 30° C.) gesammelt, mit lauwarmem Wasser gewaschen und bei 110° C. getrocknet; der Versuch wurde ferner so abgeändert, dass das Theobrominsilber erst nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde, keine dieser Methoden gab genaue Resultate, doch stimmen die Silbermengen, die aus dem kalt ausgewaschenen Niederschlage erhalten wurden, fast mit denen aus dem lauwarm gewaschenen. Um das Coffeïn zu bestimmen, wurde das Filtrat durch Zusatz von Natriumchlorid vom Silber befreit, filtrirt, zur Trockne verdampft und der

1) Arch. d. Pharm. 1892, 589. 2) ebenda 1893, 687. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 85.

Rückstand wiederholt mit Aether und Chloroform ausgezogen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen bei 100° C. hinterblieb die berechnete Menge Coffeïn. Ein nach der von Süss (s. Jahresber. 1892) angegebenen Methode mit Kolanüssen angestellter Versuch ergab ebenfalls kein befriedigendes Resultat, denn beim Kochen der isolirten Körper mit ammoniakalischer Silberlösung trat sofort Gelbfärbung und weiterhin Reduction ein; die Reduction von Silber verschwand, nachdem die Körper aus Chloroform, Aether und Wasser umkrystallisirt waren; die Ausschüttelmethode von Süss liefert demnach kein völlig reines Theobromin. Ueber eine allgemeine Verwerthbarkeit der Methode stellen die Verfasser weitere Mittheilungen in Aussicht.

Kaffee.

Der *Kaffee (Coffea arabica) als Genuss- und Heilmittel nach seinen botanischen, chemischen, diätetischen und medicinischen Eigenschaften;* von Ad. Alf. Michaelis.[1])

Da die Angaben über die *Kohlehydrate der Kaffeebohnen* differiren, so untersuchte E. Schulze[2]) einen Java-Kaffee von Neuem. Die Bohnen enthielten neben Rohrzucker und einem anderen nicht näher untersuchten löslichen Kohlehydrate ein Pentosan, ein Galactan und ein Mannan. — Letzteres, in Mannose überführbare Kohlenhydrat wird von stark verdünnten heissen Mineralsäuren nur langsam angegriffen.

Die *Entwickelungsgeschichte der Frucht und des Samens von Coffea arabica*; von T. F. Hanausek.[3]) 3. Abthlg.: Der Same.

Guillot[4]) veröffentlicht ein neues Verfahren zur schnellen *Bestimmung des Coffeïns,* nach welchem das Coffeïn aus dem Kaffee, Thee u. s. w. durch Kochen mit Wasser, dem gelöschter Kalk zugesetzt ist, ausgezogen und der geklärte Auszug direct mit Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt wird. Das Coffeïn soll nach diesem Verfahren vollständig in das Chloroform übergehen und nach Verdunstung dieses letzteren in genügender Reinheit zurückbleiben, um direct gewogen werden zu können. Für Bestimmung des Coffeïns im Thee lässt Guillot 5 g gepulverten Thees mit 100 g Wasser in einer Porzellanschale 20 Minuten hindurch unter Ersatz des verdampften Wassers kochen, alsdann 5 g gepulverten Aetzkalks hinzufügen, weitere 15 Minuten kochen und durch ein angefeuchtetes kleines Colirtuch abgiessen. Den Rückstand lässt man noch zweimal nacheinander mit je 50 g Wasser auskochen, colirt in der gleichen Weise wie oben und wäscht schliesslich den auf das Colirtuch gebrachten Rückstand mit siedendem Wasser aus. Die vereinigten Auszüge lässt man bis zur erfolgten Klärung, die in wenigen Minuten erfolgt, stehen und bringt die klare Flüssigkeit dann in einen Scheidetrichter von

1) Erlangen, bei Fr. Junge. 1894. 53 Seiten. 2) Chem. Ztg. 1893, 1263. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1873, 85 u. 105. 4) Arch. de Médecine et de Pharmacie militaires; durch Apoth. Ztg. 1893. 132.

500 cc Rauminhalt. Der Rückstand wird mit ein wenig heissem Wasser aufgenommen und durch Filtration vollständig zurückgehalten. Man fügt nun 50—60 cc Chloroform hinzu und dreht den Trichter abwechselnd von oben nach unten und von unten nach oben, wobei man der Flüssigkeit gleichzeitig eine rotirende Bewegung verleiht. Darauf lässt man absetzen und bringt zur Zerstörung der entstandenen Emulsion von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit wieder derart in Bewegung, dass sie sich um die Längsaxe des Trichters dreht. Nach vollständiger Trennung der Flüssigkeiten lässt man das Chloroform durch einen mit einem Wattebäuschchen verschlossenen Trichter in eine tarirte Krystallisirschale laufen, verdunstet das Chloroform und wägt das in „sehr genügend" reinem Zustande zurückbleibende Coffeïn. Die wässerige Flüssigkeit wird darauf ein zweites Mal mit 50—60 cc Chloroform in gleicher Weise behandelt, der Chloroformauszug wieder in die Krystallisirschale gebracht und der Rückstand gewogen. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis die wässerige Flüssigkeit an Chloroform nichts mehr abgiebt, das Gewicht der Krystallisirschale mit Inhalt also nicht mehr zunimmt. Gewöhnlich genügen hierzu 4 Ausschüttelungen. Das ganze Verfahren erledigt sich in drei Stunden. — Für Kaffee, und zwar für rohen und gebrannten, ist das Verfahren in ähnlicher bezw. gleicher Weise anwendbar. Der rohe Kaffee wird zunächst grob gepulvert, durch Trocknen von Wasser befreit und dann in feines Pulver übergeführt. Beim rohen Kaffee ist es von Wichtigkeit, dass zunächst vor Zusatz des Kalkes eine halbe Stunde hindurch gekocht wird und dass der zweite und dritte Auszug durch mindestens 15 Minuten anhaltendes Kochen bereitet wird. Beim gerösteten Kaffee verfährt man wie beim Thee. — Bei zwei Bestimmungen des Coffeïns in ungebranntem Kaffee derselben Handelswaare wurden 1,02 und 1,03 % gefunden, während der gleiche Kaffee in geröstetem Zustande 1,160 und 1,172 % Coffeïn ergab. — Der für verschiedene Sorten Thee gefundene Gehalt an Coffeïn schwankte zwischen 0,544 und 2,716 %, nämlich Schwarzer Thee (Foochon) 2,716, desgl. (Canton) 0,943, desgl. (Sang Hai) 2,547, Grüner Thee (Canton) 0,544 %. — Den Verlust an Coffeïn, den Kaffee durch mässiges Rösten, bei welchem eine Gewichtsabnahme von 17,6 % festzustellen war, erlitt, fand Guillot gleich rund 6 %, berechnet auf die vor dem Rösten vorhandene Menge Coffeïn.

Nach einer von A. Grandval und H. Lajoux[1]) angegebenen Methode zur *Bestimmung des Coffeïns in Vegetabilien* werden in 5 g der gepulverten Droge (Kaffee, Thee u. s. w.) mit einer Mischung von 5 g Aether und 1 g Ammoniak, welche direct vor dem Zusatze umgeschüttelt werden muss, durch Bearbeiten mit einem Pistill gleichmässig befeuchtet, und mit 50 cc Chloroform am Rückflusskühler extrahirt. Nach vollständiger Extraction

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, T. XXVII, 545—549; Rev. intern. des falsif. 1893, 168.

destillirt man das Chloroform von dem coffeïnhaltigen Rückstande ab, erwärmt denselben auf dem Wasserbade, bis er vollständig trocken ist und nicht mehr nach Chloroform riecht; dann giebt man 1 cc sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zu, lässt dieselbe einige Minuten einwirken und erschöpft den sauren Rückstand mit kleinen Mengen kochenden Wassers. Der Schwefelsäurezusatz ist erforderlich, um das Coffeïn farblos zu erhalten. Die wässerige Lösung wird durch ein angefeuchtetes Filter gegossen und dieses nachgewaschen; nach dem Uebersättigen des Filtrats mit Ammoniak dampft man die Lösung zur Trockne ein, wobei der Haupttheil der gelösten Verunreinigungen zersetzt wird und sich dann in Chloroform nicht mehr auflöst. Den Rückstand nimmt man mit Chloroform auf, filtrirt und wäscht mit Chloroform nach. Bei vorsichtigem Eindampfen der Chloroformlösung hinterbleibt das Coffeïn farblos, oder kaum gefärbt. In dieser Weise wurden grüner Kaffe, Thee, Guarana, Kolanuss analysirt; liegt gebrannter Kaffee vor, welcher grosse Mengen färbender, flüchtiger Verbindungen enthält, so wird der Chloroformauszug des Pulvers nach dem Eindampfen mit angesäuertem und dann mit kochendem Wasser behandelt, die Lösung durch ein befeuchtetes Filter gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt; aus der filtrirten Chloroformlösung erhält man das Coffeïn beim Abdampfen genügend rein. Die ganze Bestimmung dauert höchstens drei Stunden. Nach dieser Methode geprüfte Producte lieferten folgende Resultate:

Schwarzer Thee (Souchong)	2,9 %	Coffeïn
Grüner Kaffee, gemischt	0,988 „	„
Gebrannter Kaffee	0,9 „	„
Kolanuss	2,3 „	„

Ein von M. Maljean[1]) untersuchter *Kaffee aus Neu-Caledonien* besass einen angenehmen Geruch und Geschmack. Die Gestalt der Bohnen war diejenige einer guten Kaffeesorte. Die grössten Körner hatten eine Länge von 12—13 mm und eine Breite von 8 mm, die kleinsten erreichten nur 7 mm Länge und 6 mm Breite. Das Mittel schwankte zwischen 10 und 7 mm in beiden Ausdehnungen. Das Gewicht betrug 0,1—0,2 g, im Mittel ungefähr 0,15. In folgender Uebersicht sind die Resultate denjenigen eines Rio-Kaffee's gegenüber gestellt:

	Neu-Caledonien	Rio
Feuchtigkeit { der Bohnen	10,584	10,416
Feuchtigkeit { des Pulvers	11,250	10,883
Fettkörper	9,760 (gelb)	10,210 (glbbr.)
Coffeïn (Methode von Domergue u. Nicolas)	0,800	0,982
Asche	3,410 (weiss)	3,470 (grün)

Was alles als Kaffee verwendet wird, zeigte Th. Waage[2]) gelegentlich eines Vortrages. Eine Probe bestand zum grossen Theile aus schwarzen Bohnen, der Rest war mehr oder weniger verschimmelt. Eine andere hatte zweimal Havarie erlitten, hatte

1) Journ. de Pharm. et Chem. 1893, T. XXVI, 491. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153.

erst in der Ostsee, dann im Stettiner Haff gelegen, war aber nichtsdestoweniger glatt verkauft worden. Ebenso fand der bei dem Speicherbrande in Hamburg vor zwei Jahren verkohlte Kaffee, nachdem er gewaschen und glänzend geröstet war, leicht seine Käufer, er ging meist nach Belgien. Die vorgelegte Sorte *Kunstkaffeebohnen* war aus Hülsenfruchtmehl mit etwas geröstetem echten Kaffee und 0,5 % Coffeïn geformt, mit Traganth überzogen und dann geröstet. Endlich lagen noch diverse Sorten gefärbter Kaffeebohnen mit den dazu gehörigen Kaffeefarben, sowie glasirte Bohnen vor. Hinsichtlich des Glasirens mit Zucker vertrat Redner den Standpunct, dass dasselbe nicht zu gestatten sein sollte.

Kaffeepulver. Von einer Triester Firma wird als echtes Kaffeepulver ein Präparat in den Handel gebracht, welches nach Untersuchungen von A. Oertl[1]) keine Spur der Kaffee-Leitelemente enthält. Dasselbe bestand aus einem feinkörnigen, braunschwärzlichen bis dunkelschwarzen Pulver angebrannter Wurzel- und Rindentheile und aus erdigen Beimengungen von erdigem Geruch und süsssäuerlichem Geschmack. Mit Wasser erwärmt, wurde ein schmutzigbrauner Farbstoff abgegeben.

Kaffeeglasur zum Glänzendmachen des gerösteten Kaffees erwies sich bei einer Untersuchung von F. Filsinger[2]) als reines Paraffinöl, ungefähr dem Paraffinum liquidum Ph. G. III entsprechend. Verf. glaubt gegen die Verwendung dieses Mittels zum Glänzendmachen des Kaffees Einspruch erheben zu müssen, da abgesehen von der Gewichtsvermehrung dem Kaffee ein diesem fremder, unverdaulicher Stoff beigemengt werde.

A. Gawalowski[3]) bemerkt, dass er über das Glasurmittel, welches reines Paraffinöl ist, schon vor Filsinger berichtet hat.

Zur *Beurtheilung glasirter Kaffeesorten.* Th. Waage[4]) bespricht die üblichen Methoden, um gebrannten Bohnen ein glänzendes Aussehen zu geben. Rösten bei höherer Temperatur in den Salomonischen Ofen liefert allerdings Bohnen, welche durch hohen Glanz ausgezeichnet sind, die Bohnen aber sind mehr oder weniger verbrannt. Das Fetten ist lediglich eine zur Erhöhung des Glanzes ausgeführte Operation, die keinerlei Vor- oder Nachtheile mit sich bringt, gleichwohl ist sie zu verwerfen. Das Glasiren mit Zucker aber kann zur Uebervortheilung des Käufers ausarten, obgleich gewisse Vortheile desselben für die Erhaltung des Aromas bei länger währendem Aufbewahren nicht zu leugnen sind. Verf. empfiehlt folgende Normen: 1. Das Glänzendmachen des gerösteten Kaffees mit anderen Fremdstoffen als Rohr-(Rüben-) Zucker ist verboten. 2. Ein Zusatz von etwa 2 % Rohr-(Rüben-) Zucker zum gerösteten Kaffee ist zwecks Glasirens desselben gestattet, sofern dieser Umstand an augenfälliger Stelle auf der Umhüllung angegeben ist. 3) Ein Zusatz von über 3 % Zucker

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 20. 2) Chem. Ztg. 1893, 498. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 152. 4) Pharm. Centralb. 1893, 752.

ist als Fälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu erachten.

Eine *Modification der Neubauer'schen Caramel-Bestimmung in mit Zucker gebranntem Kaffee* veröffentlichen J. Stern und A. Prager.[1]) Statt das Extract gewichtsanalytisch zu bestimmen, ermitteln Verf. das spec. Gew., der auf bestimmte Weise hergestellten Lösung und schliessen daraus auf den Caramelgehalt derselben. Verf. haben gefunden, dass reine Kaffee's im Mittel 1,29 % Extract geben (Neubauer 1,23); indem sie nun in Caramellösungen von gekannter Concentration das spec. Gew. ermittelten (Tabelle), vermögen sie aus dem gefundenen Extract auf den Caramelzusatz zu schliessen. 30 g Kaffee werden extrahirt, die Flüssigkeit auf 250 cc gebracht und das spec. Gew. derselben bestimmt. Der demselben entsprechende Extractgehalt (aus der Tabelle) weniger dem mittleren Extractgehalt des Kaffees ergiebt die Menge Caramel.

Caramel	Spec. Gew. 15 °C.	Caramel	Spec. Gew. 15° C.
0,1 %	1,00066	0,6 %	1,00256
0,2 „	1,00104	0.7 „	1,00292
0,3 „	1.00142	0,8 „	1,00330
0,4 „	1,00180	0,9 „	1,00368
0,5 „	0,00220	1,0 „	1,00406

Thee.

Die *Cultur und Gewinnung des Thees auf Ceylon, Java und in China;* von W. A. Tichomirow.[2])

Ueber *die Coffeïnbestimmung im Thee* s. unter Kaffee.

Ueber *erschöpften und gebrauchten Thee und seine Erkennung.* Ed. Hanausek[3]) hat seine Versuche über die Anwendbarkeit der Brechungsindices zur Beurtheilung der verschiedenen Theesorten fortgesetzt und ist zu folgenden Schlüssen gekommen: 1. Die Refractionen der Theeabsude nehmen mit dem Grade der Erschöpfung des Thees ab. 2. Die Verminderung der Refractionen ist von dem Gerbstoffgehalt allein nicht abhängig. 3. Die Refractionen sind der ziffernmässige Ausdruck der Gesammtwirkung der im Thee enthaltenen und in Wasser löslichen (im Absude gelösten) oder darin suspendirten Substanzen. 4. Die Refractionen lassen keinen Zusammenhang in Bezug auf schwarzen, gelben und grünen Thee erkennen. 5. Die Refractionen berechtigen zu der Annahme, dass dieselben bei 18 ° C. unter 1,33380 nur verdächtigen bedenklichen Theesorten, unter 1,3330 nur thatsächlich erschöpften Theesorten zukommen. 6. Mit erschöpftem Thee erheblich gemischte Theesorten (1 : 1) haben immer eine geringere Refraction als die echte, egale Theesorte gleicher Provenienz. — Die Bestimmung der Refractionen der Thee-Absude ist daher geeignet, die Diagnose bei der Beurtheilung der Theesorten, ob diese „erschöpfte" Qualitäten

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 335. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, No. 14 u. f.; Ausz. in Apoth. Ztg. 1893, 526; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 184. 3) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, 458.

sind, wesentlich zu erleichtern und um so gewisser, wenn auch alle übrigen Eigenschaften der Theeprobe erwogen werden.

Ausser den üblichen *Verfälschungen des Thees* mit den Blättern von Rosen, Ulmen und Epilobium angustifolium wird neuerdings ganz besonders der schon einmal extrahirte Thee verwendet, welcher durch eine specielle Behandlung das alte Aussehen und Aroma wiedererhält. Die im besten Falle von den Abfällen der Küche befreiten Theeblätter, welche in Warschau von speciellen Sammlern zu dem Preise von 40—50 Kopeken das Pfund in den Küchen aufgekauft werden, erlangen zuerst mit Hülfe von gebranntem Zucker, Catechu oder Campecheholzextract ihre ursprüngliche Farbe, ein leichtes Besprengen mit dünnem Kleister dient zum Festhalten der zur Erhöhung des Gewichts bestimmten Beimengungen, wie Sand, Mergel u. s. w. Schliesslich wird das so erhaltene Product zwischen den Händen gerollt und aromatisirt. — Als neues Surrogat weist Bukowsky[1]) auf die Blätter von Vaccinium Myrtillus L. hin, welche ihm letztens in ziemlich grosser Menge in die Hände gelangt sind. Dem Aeusseren wie auch dem Auszuge dieser Blätter nach könnte man sie sehr leicht für echten chinesischen Thee halten. Desgleichen war die chemische Zusammensetzung von dem Fehlen des Theïns abgesehen, der des chinesischen Thees fast gleich. Der Theeauszug mit gleichen Theil Alkohol gemengt, giebt, wie es bei dem Epilobium der Fall ist, einen Niederschlag. Der Auszug reagirt sauer und hat einen zusammenziehenden bitter-sauren Geschmack. Das Charakteristische dieses sogenannten „kaukasischen Thees" ist der innere Bau, der, um den Thee vom chinesischen Thee zu unterscheiden, ein brauchbares Mittel in die Hände giebt. Der gezähnte Rand der Blätter ist mit kleinen Drüsen versehen, welche aus mit dunkelbraunem Inhalte versehenen Kammern bestehen. Diese Drüsen sind mit Hülfe der Lupe als kleine schwarze Puncte sichtbar, welche jedoch sehr leicht abbrechen. Ausser diesen für den „kaukasischen Thee" höchst charakteristischen Drüsen bemerkt man zwischen den einzelnen Zähnen des Blattes einzellige Fäden, wie man sie bei der chinesischen Pflanze nicht vorfindet. Die untere Epidermis des Blattes besteht aus ziemlich grossen Zellen mit unregelmässig gefurchter Cuticula, zwischen denen sich zahlreiche Stomata und einzellige nach oben sich verjüngende Härchen befinden. — Verfasser spricht ferner die Ansicht aus, dass die chemische Prüfung des Thees lediglich auf der Bestimmung des Procentgehaltes an 1. Extract und 2. Asche, resp. des löslichen Theiles der letzteren, beruhen müsse. Echter Thee enthält nicht mehr als 7 % und nicht weniger als 3 % Asche, von der gegen die Hälfte in Wasser löslich sein muss. Diese Proben in Verbindung mit der mikroskopischen Untersuchung genügen zur Werthschätzung der Theesorte, insofern die Frage gestellt wird, ob wir es mit einem echten Thee oder mit einem Surrogat

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1898, 340.

zu thun haben. Die Ermittelung des Gehalts an Theïn und Gerbstoffen hat eine untergeordnete Bedeutung, da die Mengen derselben zwischen grossen Grenzen schwanken: die Methoden der Theïnbestimmung, deren Zahl sich bis auf 30 beläuft, geben fast sämmtlich ungenaue Resultate und verschiedene Zahlen bei einer und derselben Sorte.

Gewürze.

Th. Arndt und F. Hart [1]) haben eine Reihe von *Gewürzen und Gewürzsurrogaten* untersucht und das Ergebniss dieser Untersuchungen in einer Tabelle zusammengestellt. Die quantitative Bestimmung des aetherischen Oeles wurde wie folgt ausgeführt: 10 g des bei 100° getrockneten Gewürzpulvers wurden im Soxhlet'schen Apparat mit wasserfreiem Aether extrahirt, letzterer bei 40° verdunsten gelassen, und das rückständige Extract gewogen, dieses mit Wasser versetzt und im siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis jeglicher ätherische Geruch verschwunden war. Bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen erhielten Verf. durch die Differenz das Rohfett und das ätherische Oel. — Illicium anisatum (rect. verum) und I. religiosum sind durch ihren verschiedenen Gehalt an ätherischem Oel charakterisirt, ebenso die echte und die Bombay-Macis; auch der Fettgehalt der beiden Macis-Sorten ist recht verschieden. — Der Nachweis von Calendula im Safran dürfte durch Bestimmung des ätherischen Oeles und des Fettes erleichtert werden.

Den *Nachweis von Curcuma in Gewürzen* gründet H. M. Wilder [2]) auf die Thatsache, dass Curcuma seinen Farbstoff an ätherische Oele abgiebt. Bringt man also ein Partikelchen des zu untersuchenden Pulvers mit einem Tropfen Fenchel- oder Anisöl unter das Mikroskop, so wird bei Anwesenheit von Curcuma das Oel gelb gefärbt sein.

Gewürzverfälschung. Bei dem Besitzer einer Gewürzmühle, welcher im Verdachte stand, mit den Gewürzen fremde Beimengungen zu vermahlen, wurden, wie B. Fischer [3]) mittheilt, folgende Recepte zur Verfälschung ermittelt. Gewürzmischung: 1 gemahl. Pfeffer, 1,25 Cassia, 8 Zucker, 6 Salz. Pfeffer-Surrogat: 200 Palmkernmehl, 3 Cayenne, 3 Frankfurter Schwarz, 1 Grün (giftfrei), 1 Umbra-Braun. Piment-Surrogat: Borke wird ausgekocht, gedörrt, gestossen, mit Zucker und einer kleinen Menge gestossener Nelkenstiele vermischt. Cassia lignea-Surrogat: Mahagoni-Spähne werden gestampft, mit Zucker und etwas Nelkenstielpulver vermischt. Macisblumen-Surrogat ist gerösteter Zwieback.

Universalgewürze hat T. F. Hanausek [4]) untersucht. *Börner's Universal-Dauer-Wurstgewürz* besteht aus feinst gemahlenem, vorwiegend weissem Pfeffer und Cajennepfeffer. *Andreae's Universal-*

---

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 136. 2) Pharm. Journ. Transact. 1893, No. 1188, 807. 3) Jahresber. d. chem. Unters.-St. der Stadt Breslau. 4) Chem. Ztg. 1893, 653.

gewürz besteht aus Kochsalz, Bohnenkraut, schwarzem Pfeffer, Cajennepfeffer, Muskatnuss, Gewürznelken, alles gröblich gepulvert.

Ueber den *mikroskopischen Bau der Steinkerne von Amygdalus persica, Prunus armeniaca, domestica et avium, sowie deren Vorkommen in Genussmitteln;* von Carl Micko[1]). Liegt eine Verfälschung der Genussmittel mit dem Pulver der Steinkerne vor, so kennzeichnet sie sich vor Allem durch die grosse Anzahl der sklerosirten Elemente, welche in Folge ihres innigen Zusammenhanges oft zu Gruppen vereinigt sind. Die Kleie der Samen ist in Folge der für die Amygdalaceen überhaupt charakteristischen sklerosirten Elemente der Samenschale leicht nachzuweisen. (Bezüglich der Einzelheiten des anatomischen Baues der Steinkerne siehe die Abhandlung.)

Zur *Verfälschung von Anis* benutzt man neuerdings eine sog. Aniserde in Gestalt kleiner, thonhaltiger Klümpchen (Dejectionen der Regenwürmer). Eine von T. F. Hanausek[2]) untersuchte Probe enthielt 30 % Verunreinigungen, die aus Kieselsteinchen, Erde und fremden Pflanzenkörpern bestanden.

Papua Macis. Die von Th. Waage[3]) untersuchte Droge, welche aus Deutsch-Neu-Guinea stammte (Myristica argentea Warb.), besass eine unansehnlich bräunliche Farbe mit dunkleren, seichten Längsrunzeln. Mit der Lupe ist eine feine Punctirung wahrnehmbar. Frisch besitzt der Arillus eine glänzend rothbraune Farbe. Er umgiebt die Nuss am Grunde becherförmig, löst sich dann in 3—4 sehr breite Streifen auf, die ihrerseits meist einige feinere Verzweigungen entsenden, und fliesst an der Spitze wieder zusammen. Die Oberhaut ist hier und da etwas eingesenkt, doch wurden die engen trichterförmigen, bis über die Mitte in das innere Gewebe eindringenden Spalten, welche nach Möller vorhanden sein sollen, nicht bemerkt. Die Dicke beträgt 0,5—1 mm und liegt meist bei 0,6—0,7 mm. Der anatomische Bau entspricht fast völlig dem des Samenmantels von M. fragrans, so dass also diese Macis der officinellen sehr ähnlich ist. Sollte also durch zweckmässigere Trocknung jene auch noch heller werden können, so dürfte sie im Macispulver schwer nachweisbar sein. Die Kaliumchromatreaction zeigt sie nicht. Legt man Schnitte auf einem Objectträger in Kaliumchromatlösung und erwärmt langsam bis zur beginnenden Blasenbildung, so bleibt Banda-Macis auch nach einiger Zeit fast unverändert gelb, Papua-Macis wird nur stellenweise schwach angebräunt, während Bombay-Macis sich tief rothbraun färbt. Am intensivsten pflegt diese Reaction dicht innerhalb der Epidermis aufzutreten, so dass nicht selten bei Querschnitten ein rothbrauner Ring entsteht. Nimmt man ein Macispulver, welches etwas Bombay-Macis enthält, so zeigt das Auftreten rothbrauner Pünctchen die Fälschungspartikel an, welche herausgelesen und unter dem Mikroskope weiter identificirt werden können.

1) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apoth.-Ver. 1893, 2. 2) ebenda 52.
3) Pharm. Centralh. 1893, 34, 131.

Ueber den *Nachweis von Bombaymacis in Bandamacis* berichtete P. Soltsien [1]). Derselbe betont, dass der bisher übliche Nachweis von Farbstoff nur unsichere Resultate geben könne (auch die von Waage angegebene Reaction), da nach seinen eingehenden Untersuchungen derselbe Farbstoff, welcher bisher nur als der Bombaymacis eigenthümlich angesehen wurde, sich auch, wenn schon in nur geringen Mengen, sowohl in Bandamacis wie in Muskatnüssen nachweisen lasse. Einen bemerkenswerthen Unterschied fand Soltsien jedoch in dem verschiedenen Gehalt beider Sorten weniger an Fett als besonders an alkohollöslichen, harzartigen Bestandtheilen, welche in der mit Petroläther entfetteten Macis noch verbleiben und bei Bombaymacis ganz erheblich höher sind. Aetherextract und Alkoholextract sind bei der Bombaymacis durchweg viel dunkler gefärbt als bei der Bandamacis. Als höchste Menge wurden aus Bandamacis 3,5 % Aetherextract erhalten, während Bombaymacis bis 30,5 % lieferte. Ehe diese Verhältnisse von grösserem Werth für die Beurtheilung von Macis werden, wird es noch einer weiteren Anzahl von Untersuchungen nach derselben Richtung bedürfen, immerhin wird man vorläufig aber eine sonst reine Macis, die nach dem Entfetten mehr als 4 % an Aetherextract giebt, für verdächtig halten dürfen, mit Bombaymacis verunreinigt zu sein, während eine Menge von etwa 6 % schon auf eine Verfälschung mit 10 % Bombaymacis schliessen lassen dürfte. Die mit dem Aetherextract auszuführenden Farbstoffreactionen werden das Urtheil über die Menge des Zusatzes im einzelnen Falle unterstützen; vielleicht gelingt es aber auch aus diesem Aetherextract denjenigen Stoff zu isoliren, der die Höhe dieses Extractes bedingt.

Einen Beitrag zur *chemischen Charakteristik der Bombaymacis* lieferte A. Hilger [2]) auf Grund von Untersuchungen Helds. Derselbe hat gefunden, dass das Fett der Bombaymacis auffallender Weise keine Myristinsäure enthält. Der gelbe Farbstoff, welcher in Alkohol leicht löslich ist, lässt sich durch ein ziemlich mühsames Reinigungsverfahren von den ihn begleitenden Fetten und von Dextrose befreien. Er besitzt ausgesprochenen Chinoncharakter; charakteristisch ist sein Vermögen, Silberlösungen zu reduciren, welche Eigenschaft zur Erkennung der Bombaymacis von grossem Werth ist.

Zur *chemischen Charakteristik des Samenmantels „Macis" der Myristica-Arten* entnehmen wir weiter der Arbeit von F. Held [3]). Der in der Bombaymacis enthaltene harzige Farbstoff ist rein fast nicht zu erhalten, da derselbe stets grössere oder kleinere Fettmengen einschliesst, welche nicht zu entfernen sind. Als reinstes gewonnenes Product muss das aus Benzol erhaltene gelblichweisse krystallisirte Pulver, der in der Bombaymacis vorhandene gelbrothe Farbstoff aber als ein Oxydationsproduct desselben betrachtet werden, wofür mit Sicherheit nachfolgende Reactionen sprechen: 1. Durch Oxydationsmittel

1) Pharm. Ztg. 1893, 454 u. 467. 2) 12. Vers. der Ver. bayer. anal Chem. der angew. Chemie 1893, 52. 3) Inaug.-Dissert. Erlangen 1893.

wie Kaliumpermanganat kann die Lösung des gelblichweissen Körpers in orangeroth übergeführt werden. 2. Beim Schmelzen verwandelt sich das Krystallmehl in eine harzige Masse mit denselben Eigenschaften wie das aus der Macis erhaltene Harz. 3. Durch Reductionsmittel wird der in Lösung befindliche rothe Farbstoff in einen gelben übergeführt; jedoch gelingt eine directe Reindarstellung desselben wegen der grossen Oxydationsfähigkeit nicht. Seinem chemischen Verhalten nach zeigt der Farbstoff Phenolcharakter; bei der Kalischmelze entstehen Hydrochinon und Brenzcatechin, bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrin- und Oxalsäure. In alkalischer Lösung zeigt derselbe ganz ähnlich wie Pyrogallol ein starkes Absorptionsvermögen für den Sauerstoff der Luft. 4. Als Molekularformel des Farbstoffes darf vorläufig angenommen werden $C_{29}H_{38}O_7$, hervorgegangen auf dem Wege der Oxydation aus dem farblosen Körper $C_{29}H_{42}O_6 + 4HO = C_{29}H_{38}O_7 + 2H_2O$.

Zur *Charakteristik des Cayennepfeffers* lieferte T. F. Hanausek [1]) einen Beitrag.

Ueber *Tellicherry-Pfeffer* berichtete T. F. Hanausek [2]).

Ueber die *Untersuchung von Paprika* macht V. Vedrödi [3]) bemerkenswerthe Mittheilungen. In Bezug auf Farbe finden sich im Handel zwei Paprikasorten, eine lichtere, hellrothe, feine, „Rosenpaprika" genannte und eine dunklere, schärfer schmeckende, gewöhnliche; erstere wird mit Ammoniak befeuchtet hellblutroth, letztere dunkelroth. Rosenpaprika besteht aus den möglichst von den inneren häutigen Theilen befreiten, äusseren rothen Hüllen des Perikarps und giebt mit Eisenchloridlösung befeuchtet eine charakteristische Färbung, die der des Marillenmus am ähnlichsten ist. Die gewöhnliche Paprikasorte enthält auch die inneren Theile der Frucht und wird mit Eisenchlorid behandelt bräunlich, welche Färbung vom Gerbstoffgehalte des Fruchtinhaltes sowie von gerbstoffhaltigen Verfälschungen herrühren kann. Der Aschengehalt — ein wichtiges Merkmal der Reinheit — der äusseren Hülle betrug 4,10—5,96 %, der der ganzen Schoten 5,71—6,34 %, der von fehlerhaften Schoten 7,93—8,64 %, der der inneren häutigen Fruchttheile ohne Samen 7,63—8,10 %, der der Samen 3,25 bis 3,85 %. Die Farbe der Asche der besten Sorten ist grünlich-weiss bis lichtgrün, welche Färbung von einem minimalen Kupfergehalte herrührt, der der Frucht eigenthümlich ist und nicht erst beim Mahlen in die Handelswaare gelangt. Anorganische Verfälschungen wie Ziegelmehl etc. verdecken die grüne Aschenfärbung. Mehr als 9 % Asche zeigen eine Verfälschung an. Die Ansicht von A. Meyer (Arch. d. Ph. 1889, 318), dass sich das Capsicin nur in den Placenten der Frucht findet, hält Vedrödi nicht für richtig; auch die rothen äusseren Hüllen sind seinen Erfahrungen nach capsicinhaltig, da die von den inneren Häuten sorgfältig

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 297. 2) ebenda 1893, 258. 3) ebenda 1893, No. 22.

befreiten Schalen noch sehr scharf schmecken. Den angeblichen Irrthum A. Meyer's führt Verfasser darauf zurück, dass mit Hülfe der Meyer'schen Gewinnungsmethode des Capsicins letzteres aus den Fruchthüllen allerdings nicht isolirbar ist. Da das Capsicin in Aether vollkommen löslich ist, so wendet Verfasser als weiteres Prüfungsmittel der Droge die Bestimmung des ätherischen Extractgehaltes an (Extraction im Soxhlet mit Petroläther, Abdunsten und Trocknen bei 100°). Dabei ergaben die äussere reine rothe Haut 5,96—6,76 %, die ganze Frucht 8,4—9,26 %, fehlerhaft aufgearbeitete Schoten sammt inneren häutigen Theilen und Samen 7,46—7,78, die inneren häutigen Theile für sich 6,02 bis 6,50 %, die Samen 14,20—14,36 %, fabrikmässig gepulverte Rosenpaprika 1. Klasse 9,18—10,00 %, dieselbe 2. Klasse 11 bis 11,6 %. Wie man sieht, enthielten diese besten, aus einer renommirten Fabrik stammenden Muster mehr ätherisches Extract als die Fruchtschale, es muss also bei der Fabrication ein Zusatz einer Fettsubstanz gemacht worden sein, und da dies in der Regel geschehen wird, so giebt die Ermittelung des ätherischen Extractgehaltes nur relative Werthe, zumal auch Maismehl, Sandelholz und ähnliche Verfälschungen den Extractgehalt erhöhen. — Verfälschungen: Maismehl färbt den mit Wasser aufgekochten Rückstand des ätherischen Auszuges auf Zusatz von Jod-Jodkalium blau. Eichenrinde macht die Waare nussfarben und wird an der Gerbstoffreaction des Rückstandes des ätherischen Auszuges erkannt. Sandelholz färbt den bei reiner Waare gelb gefärbten Rückstand des Aetherauszuges roth. Ziegelmehl erkennt man am Aschengehalte, ebenso wie Ocker. Minium wird an der Schwarzfärbung der Droge bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff erkannt.

Chromroth zum Färben von Paprika wird von einer Prager Farbenfabrik empfohlen. Wie H. Kral [1]) gefunden hat, ist dieser Farbstoff keine Chromfarbe, sondern Sulfoazobenzol-β-Naphthol mit etwa 60 % schwefelsaurem Baryum. Zum Nachweis werden 2 g des fraglichen Paprikas mit kochendem Wasser digerirt, das Ganze auf ein Filter gegossen, der Rückstand einige Male mit heissem Wasser gewaschen, und das Filter mit dem Inhalt getrocknet. War der Paprika mit obigem Chromroth gefärbt, so erhält man ein schön roth gefärbtes Filtrat, wie es von echter Waare nie erhalten wird. Das Filtrat kann man sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung, bis auf die lichtgelben Extractivstoffe des Paprikas selbst entfärben; man erhält beim Eintauchen starken Filtrirpapiers in obiges Filtrat ebenfalls schön roth gefärbte Muster, die bei nicht gefärbtem Paprika nie vorkommen dürfen.

Als *Bestandtheile des Pfeffers* ausser Cellulose, Stärkemehl und sehr geringen Farbstoffmengen fand Th. Weigle [2]): 1. äthe-

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 339; Deutsch. Chem. Ztg. 1893, No. 35. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 210.

risches Oel, das stark nach Pfeffer riecht, dessen weingeistige Lösung aber nicht scharf schmeckt; 2. Pfefferdicköl ohne Geruch und Geschmack; 3. Piperin ohne Geruch, dessen Lösung aber scharf nach Pfeffer schmeckt. — Der scharfe Geschmack des Pfeffers ist durch das Piperin bedingt. Zur Isolirung der Bestandtheile wurde gemahlener weisser Pfeffer zunächst mit Aether und dann mit 90 %ig. Weingeist extrahirt. Der ätherische Auszug zeigte nach dem Verdunsten starken, von dem ätherischen Oele herrührenden Pfeffergeruch und wurde letzteres durch Destillation im Dampfstrom leicht isolirt. Zur Gewinnung des Piperins diente der weingeistige Auszug. Derselbe wurde mit Kalk versetzt, eingedampft, wiederholt mit Weingeist behandelt, worauf schliesslich das Piperin als farbloser, krystallinischer Körper erhalten wurde. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in warmem Wasser und leicht löslich in Weingeist, dem es den charakteristischen, scharfen Pfeffergeschmack ertheilt. — Das ätherische Pfefferöl ist farblos, von dem charakteristischen Geruch des Pfeffers. — Das Dicköl hängt dem Piperinan, wird durch Petroläther aufgenommen und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als gelbes, dickes Oel. Es ist nicht verseifbar und wahrscheinlich ein Oxydationsproduct des ätherischen Oeles.

Ueber den *Gehalt reiner Pfeffersorten und Pfefferschalen an Cellulose (Holzfaser) und Stärke, sowie an wasserlöslichen Aschenbestandtheilen (Alkalien) und Phosphorsäure;* von E. v. Raumer[1]. Verf. hat versucht, durch Bestimmung der Holzfaser sowie der Stärke im Pfefferpulver Anhaltspuncte darüber zu gewinnen, ob dem Pfeffer Pfefferschalen beigemengt sind oder nicht. Sowohl die Extractionsbestimmung als auch die Bestimmung des Piperins geben wegen der Ungenauigkeit ihrer Resultate keine festen Anhaltspuncte zur Beurtheilung; diesen vorzuziehen ist die Bestimmung derjenigen Substanzen, welche nach der Inversion mit Salzsäure Fehling'sche Lösung zu reduciren vermögen, sowie ferner eine Gehaltsbestimmung der Cellulose. Aber auch diese Untersuchungsmethoden sind nur da von Bedeutung, wo ein Pfefferpulver vorliegt, welches nicht durch Beimengungen stärkehaltiger und cellulosehaltiger Pflanzentheile verfälscht ist, was eine mikroskopische Untersuchung leicht feststellt. v. Raumer theilt nun die Resultate seiner Prüfungen mit, inwieweit die oben erwähnten Methoden sichere Anhaltspuncte bei der Untersuchung eines mit Pfefferschalen gemischten Pfefferpulvers bieten. Zur Bestimmung des Reductionswerthes gegen Fehling'sche Lösung schlägt Verf. vor, 5 g Pfeffer mit 200 cc dest. Wasser 1/2 Stunde am Rückflusskühler zu kochen, der auf 65° abgekühlten Masse eine entsprechende Menge reiner zuckerfreier Diastaselösung nach Lintner zuzusetzen und 4—5 Stunden die Mischung auf dieser Temperatur zu halten. Dann werden 25 cc Bleiessig zugesetzt

1) Zeitschr. f. anal. Ch. 1893, 453.

und das Ganze auf 250 cc mit Wasser aufgefüllt. Man lässt unter öfterem kräftigen Umschütteln etwa 1 Stunde stehen, und filtrirt dann 200 cc ab. In dem Filtrat wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von doppelkohlensaurem Kali das überschüssige Blei gefällt, auf 250 wieder aufgefüllt, hiervon wieder 200 cc abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, und 20 cc 25 %ige Salzsäure zugegeben. Diese Lösung wird dann 2½ Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, mit Natronlauge neutralisirt und mit Fehling'scher Lösung wie üblich behandelt. Dieses Verfahren hat den Vortheil vor dem Lenz'schen, dass alle vorhandene Stärke invertirt wird, und alle färbenden und sonst hinderlichen Bestandtheile beseitigt werden. Die Cellulosebestimmung führte v. Raumer nach Henneberg-Stohmann in der Glasbirne aus. Einer sicheren Beurtheilung aus diesen Bestimmungen stellt sich aber der Umstand entgegen, dass der Procentgehalt sowohl an Cellulose wie an Stärke im Pfeffer grossen Schwankungen unterworfen ist. Der erstere schwankt für reinen schwarzen Pfeffer zwischen 11—25 %, der letztere zwischen 24 bis 47 %, während sich die Zahlen für Pfefferschalen auf 29—37 resp. 8—17 stellen. (Die Angaben beziehen sich auf aschenfreie Trockensubstanz.) Der Gehalt an Alkalien ist in den Pfefferschalen im Allgemeinen höher als in dem reinen Pfeffer, allein auch die leichteren reinen Pfeffersorten zeigen einen sehr hohen Gehalt an Alkalien, so dass die Grenzen sich verwischen. Auch der Phosphorsäuregehalt kann nicht zur Charakterisirung von Mischungen dienen. Der Phosphorsäuregehalt von Pfefferschalen wurde zu 3,9—4,4 %, der von reinem schwarzen Pfeffer zu 5,7 bis 10,2 % gefunden. Am Schlusse seiner Arbeit, in welcher die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen tabellarisch zusammengestellt sind, macht Verfasser noch darauf aufmerksam, dass die Bestimmung des alkoholischen Extractes voraussichtlich eine bessere Handhabe zur Beurtheilung der Beimengungen von Pfefferschalen zum Pfefferpulver biete, da die äusseren Fruchthautschichten des Pfeffers viele ölführenden Zellen enthalten im Gegensatze zu dem mehligen Fruchtkörper.

Ueber *Paradieskörner*, welche schon seit 1885 zur *Verfälschung des schwarzen Pfeffers* dienen, bringt T. F. Hanausek [1]) eine anatomische Studie. Die chemischen Pfefferprüfungsmethoden besitzen nach Ansicht des Verfassers nur als Vorprüfung einen Werth, so die Unger'sche Probe, welche auf der Rothfärbung des Perisperms des Pfeffers beruht. (Nach 12 Minuten tritt rothgelbe Färbung auf.) Ruffin fand im Paradieskörnerpulver: Asche 3,06 %, Alkohol-Extract 19,03 %, Rückstand nach Behandlung mit durch 1 %ige Schwefelsäure angesäuertem Wasser 29,6 %; in reinem Pfefferpulver 4,935—7,805 — und 32,3 %. Fabri verwendet die Gerbstoffreaction; 5 g Pfeffer werden mit 10 g Alkohol und 5 g Aether einen Tag lang macerirt. Auf Zusatz von Eisenchlorid zum Filtrat tritt bei reinem Pfeffer keine, bei Gegenwart von Paradieskörnern und anderer Gerbstoff enthalten-

der Substanzen dunkelgrünbraune Färbung ein. Diese Angaben werden von Hanausek im Allgemeinen bestätigt.

Die *Beimischung von gepulverten Paradieskörnern zum Pfefferpulver* wird namentlich auf den alkoholischen Auszug des verfälschten Pulvers von Einwirkung sein. M. Ruffin[2]) erhielt bei der Untersuchung eines unverfälschten Pfefferpulvers und des Pulvers der Paradieskörner folgende Resultate:

	Pulv. der Paradieskörner:	Pfefferpulver:
Asche	3,06 %	4,935 %
Alkoholextract	10,02 „	7,805 „
Rückstand nach Behandlung mit $^{1}/_{100}$ H_2SO_4 .	29,60 „	32,309 „

Eine alkohol-äth. Tinctur der Paradieskörner giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung, während eine derartige, aus Pfeffer hergestellte Tinctur nicht verändert wird.

E. Spaeth[3]) fand verschiedene Proben von *gemahlenem Pfeffer mit Wachholderbeeren verfälscht.* Letztere sind bei der mikroskopischen Prüfung vor Allem an den tafelförmigen, braungelb gefärbten Zellen der Oberhaut, ferner an dem grosslückigen, dünnwandigen Parenchym der Fruchthaut, an den dickwandigen gestreckten Zellen der Samenschale und an den theils mehr theils weniger verdickten Steinzellen zu erkennen. Weiter finden sich noch Gefässe, Tracheïden mit Hoftüpfeln, auch mit Querbalken versehen. In mit Wachholderbeeren verfälschtem Pfefferpulver lässt sich Zucker nachweisen.

Der *Farbstoff der Samen der Pimentfrucht* ist, wie T. F. Hanausek[4]) gefunden hat, in Wasser ausserordentlich leicht löslich, so dass derselbe bei mikroskopischen Querschnitten, welche unter Wasser betrachtet werden, der Beobachtung entgeht. Legt man die Schnitte dagegen in Alkohol, so findet man besonders in den peripherischen Theilen der Samenschale die Zellen mit rothbraunen festen Farbstoffkörpern, umkränzt von farblosen Stärkekörnern, erfüllt.

T. F. Hanausek[5]) entdeckte in Gemeinschaft mit F. J. Herz eine bisher nicht beobachtete *Verfälschung des Safrans,* welche von den Händlern in der Weise ausgeübt wird, dass der noch etwas feuchte Safran mit Weizenmehl bestäubt wird. Letzteres saugt die Feuchtigkeit auf und klebt an den Narben fest. Da das mikroskopische Bild in Wasser nicht besonders deutlich wird, so empfiehlt der Verf. als Einlegeflüssigkeit Oel zu verwenden.

T. F. Hanausek[6]) bezeichnet als ein neues *Verfälschungsmittel des Safrans* ein Hinzumischen von Porreywürzelchen (Allium Porrum).

---

1) Chem. Ztg. 1893, No. 96. 2) Rev. intern. des falsif. 1892, 62; 1893, 141. 3) Forschungsber. üb. Lebensm. etc. 1893, I, 37. 4) Zeitschr. d. allg. österr. Ap.-Vereins 1893, 52. 5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1892, 489. 6) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, 52.

A. Oertl[1]) erwähnt eines *Safrans*, dessen Narben sich am Ende keulenförmig verdicken und beim Absieben ein feines, äusserlich rothbraunes, innen weisses Pulver abgeben, das vollständig geschmacklos ist. Das Pulver ist von mineralischer Beschaffenheit und vermittelst eines Bindemittels auf die Narben fixirt worden. Der färbende Bestandtheil erwies sich als ein Azofarbstoff.

Der *Sarepta-Senf des Handels* besteht nach Mittheilungen von Th. Waage[2]) des öfteren nur aus gewöhnlichem schwarzen Senf; echter wird gegenwärtig auf den Rieselfeldern bei Berlin angebaut. Ein Senfmuster enthielt Samen, deren Schale durch Chloralhydratlösung blutroth gefärbt wurde, dieselben wurden mit Hülfe dieser Reaction als von Sinapis arvensis abstammend ermittelt.

Zur *Kenntniss der Senfsorten des Handels* lieferte M. Wolff[3]) einen Beitrag.

Dass der *Zimtbruch*, welcher das Innere der Cassiabündel bildet und auch als besondere Sorte im Handel ist, oft nur zum geringsten Theile aus Zimtrinde besteht, wie Möller angiebt, wurde von Th. Waage[4]) nicht gefunden. Es kommen wohl einzelne fremde Rindenstücke vor, aber nicht in so arger Menge. Dagegen wird zuweilen auch bereits extrahirte Waare gehandelt. Uebrigens haben auch alte, dicke Zimtrinden gelegentlich ein ganz vortreffliches Arom, eine vorgelegte Zimtstammrinde duftete und schmeckte ausgezeichnet aromatisch.

Die *Rinden der als Zimt verwendeten Cinnamomumarten* enthalten nach R. Pfister[5]) zwei Arten von Secretzellen: Oelzellen und Schleimzellen. Die Oelzellen sind in der lebenden Rinde der Sitz des Zimtaldehyds, in der getrockneten Rinde vertheilt sich der Zimtaldehyd im ganzen Gewebe. — Charakteristisch für die Zimtrinden ist folgendes: Dickwandige, kleinzellige Epidermis mit sehr spärlichen Spaltöffnungen. Im Pericykel Bündel aus sehr stark verdickten Fasern, verbunden durch einen mehr oder weniger continuirlichen Ring von Steinzellen; bei den letzteren ist es immer die Innenseite, die sich zuerst verdickt. Bastfasern spindelförmig, mit spärlichen Poren, von abgerundet viereckigem Querschnitt, stark verdickt, meist zartwandig, 1—3-reihig. Parenchym der ganzen Rinde mit Tendenz zur Bildung von Steinzellen, Oelzellen, Schleimzellen, Calciumoxalat immer vorhanden, wie in Drüsen. Ferner sind Merkmale zur Unterscheidung der verschiedenen Rindensorten angegeben.

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 337. 2) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 3) Pharm. Ztg. 1893, 761. 4) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 153. 5) Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. u. s. w. 1893, 1.

Bier.

Ueber die *Veränderung des Bieres beim Aufbewahren;* von W. Stenner [1]).

Ueber die *Bildung von Kahmhäuten auf Flaschenbier;* von Windisch [2]).

Einen *Beitrag zur Colorimetrie des Bieres und der Würze* lieferte Aubry [3]). Unter den Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München wird über Farbstoffproben berichtet, welche als Biercouleur in den Handel gebracht werden und aus Gemischen von Azo- und Anilinfarbstoffen bestanden, die wahrscheinlich identisch mit einem von P. Röser analysirten Farbstoff für Branntwein sind. Nach Ansicht des Verf. ist eine Benutzung derartiger, wenn auch unschädlicher Stoffe zur Bierfärbung verwerflich und in Ländern mit Surrogatverbot — wie Bayern — auch strafbar. Uebrigens ist der Nachweis eines solchen Farbstoffes sehr leicht unter Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, welche die mit dem Farbstoff versetzten Biere rosa färbt. — Diese Farbstoffe, deren stark verdünnte wässerige Lösungen den Farbtönen des Bieres ausserordentlich nahe kommen, können vortheilhaft zur Herstellung von Normallösungen für die Colorimetrie des Bieres verwendet werden. Die Anfertigung eines Colorimeters zum Vergleich der Bierfarbe (Würzefarbe), welche sich auf den Lintner'schen Colorimeter basiren lässt, wird beschrieben.

Ueber *Jod als Indicator zur Bestimmung des Säuregrades in gefärbten Pflanzenextracten, Würze, Bier;* von Hagen Petersen [4]).

Eine grosse Anzahl von *Bieranalysen* hat B. C. Niederstadt [5]) in Hamburg ausgeführt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Bestimmung des Alkohol-Extractgehaltes, der Maltose, Asche, Phosphorsäure, Schwefelsäure und freien Säure. Sowohl Hamburger Biere, als auch die in Hamburg verschenkten Biere anderer Provenienzen sowie die zum Export nach den überseeischen Ländern gelangenden Biere gelangten zur Untersuchung.

Ueber *Bier aus einem bittersalzreichen Brauwasser* berichtete Kukla [6]). Das Bier, das aus einem sehr magnesiareichen Wasser bereitet war, erzeugte Diarrhöe und die Bierasche enthielt thatsächlich 40,14 % schwefelsaures Magnesium. Es werden weiter Analysen von Wässern einer anderen Brauerei mitgetheilt, von denen eines noch mehr schwefelsaures Magnesium enthielt als dasjenige der Brauerei, deren Bier abführende Wirkung hatte.

Die *Zusammensetzung des Tafelbieres der Firma Gabriel Sedlmayr,* Bierbrauerei „Zum Spaten" in München, wurde von M. Printz [7]) nach Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für

---

1) Wochenschr. Brauerei X, 28; Inaug.-Diss. Erlangen. 2) ebenda 1893, 665. 3) Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XVI, 275. 4) Chem. Ztg. 1893, Rep. 204. 5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 166—167. 6) Wochenschr. Brauerei X, 783. 7) Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XVI, 285.

Brauerei in München neuerdings bestimmt und ergab bei einer berechneten Concentration der Stammwürze von 27,4 % und einem Vergährungsgrad von 53 % 8,17 % Alkohol, 12,90 % Extractrest mit 1,012 % Proteïnstoffen, 0,40 % Asche und 0,154 % Phosphorsäure. Die Acidität betrug 0,33 % Säure als Milchsäure gerechnet.

Die *schwedischen Biere.* Mittheilungen aus der Nürnberg'schen Brauerei in Stockholm von E. L. Hartmann[1]) über die Beschaffenheit und Zusammensetzung der schwedischen Biere.

Ueber *macedonisches Bier* berichtet A. Könyöki[2]). Die untersuchten Proben waren frei von gesundheitsschädlichen Substanzen (Saccharin, Salicylsäure, schweflige Säure); Borsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Der Bodensatz enthielt Hefe, Milchsäurebacterien und andere Pilze. Es wird vermuthet, dass das Getränk aus Mais bereitet wird.

Analysen von Champagnerbier veröffentlichte J. E. Siebel[3]).

Ueber die *physiologische Methode der Eiweiss-Bestimmung für Würze und Bier und ihre praktische Bedeutung;* von Delbrück[4]).

Ueber die *Verwendung der Hefe zur quantitativen Bestimmung gährfähiger Substanzen;* von A. Bau[5]).

Die *Bestimmung des Rohrzuckers nach Meissl in Gemischen von Maltose, Isomaltose, Dextrin und Rohrzucker, sowie in Würzen neben den anderen vorhandenen Kohlehydraten;* von J. Jais[6]).

Zu der Arbeit von Jalowetz: *Studien über Malz, Würze und Bier* bringen H. Vogel und G. Luff[7]) eine Mittheilung aus der brautechnischen Versuchsstation Weihenstephan, welche sich gegen die von Jalowetz gemachte Voraussetzung, dass nur drei Kohlehydrate (Dextrose, Maltose und Dextrin) in Würze vorkommen, wendet.

In einer weiteren Mittheilung hält Jalowetz[8]) unter der Aufschrift „Studien über Malz, Würze und Bier" seine Behauptungen aufrecht und tritt für seine Untersuchungsmethode ein.

Ueber *normale Bestandtheile im Biere, welche als anormal angesehen werden können, und die daraus entspringenden Irrthümer bei Beurtheilung des Bieres* macht J. Brand[9]) Mittheilungen. Derselbe weist auf die complicirte Zusammensetzung des Bieres hin und darauf, dass wir trotz der eingehenden Untersuchungen der Biermaterie noch immer über die Mengenverhältnisse einzelner erkannter Bestandtheile im Unklaren sind und fortwährend auch neue Körper gefunden werden, welche man im Biere bisher nicht gekannt hat, und die gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen sich vorfinden. Auf solche Körper wäre man meist auch gestossen, wenn Biere auf Zusätze behufs Conservirung untersucht würden,

1) Zeitschr. f. ges. Brauw. N. F. XVI, 155. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 35. 3) Wochenschr. f. Brauerei 1893, 246; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 152. 4) Wochenschr f. Brauerei 1893, 810. 5) Chem. Ztg. 1893, 392. 6) Zeitschr. f. ges. Brauw. N. F. XVI, 349. 7) ebenda 152, 381. 8) ebenda 447. 9) ebenda 417.

und die Unkenntniss über das normale Vorkommen des betreffenden Körpers im Biere wäre dann oft die Quelle grundloser Verdächtigung. Es wurde dann das natürliche Vorkommen von schwefliger Säure, Borsäure, Oxalsäure erwähnt, sowie eines Körpers, welcher Salicylsäure-Reaction giebt und aus gewissen lichteren Farbmalzen in das Bier übergeht, dessen Darstellung im reinen Zustande dem Verfasser gelungen ist. Der letztere Körper krystallisire in nadelförmigen Krystallen und unterscheide sich von Salicylsäure durch sein neutrales Verhalten gegen Millon'sches Reagens. Vielfache Veranlassung zu Irrthümern geben ferner eine Reihe von Verbindungen, welche im normalen Biere vorhanden sind und gleiche oder ähnliche Farbenreactionen mit giftigen Alkaloïden oder antiseptischen Mitteln haben.

Bei Untersuchung zweier Auszüge aus dem *Patentfarbmalze* (sog. isomaltosereiche Malzauszüge) erhielt auch Erich [1]) bei *Prüfung auf Salicylsäure* die violette Reaction mit $FeCl_3$. Da jedoch diesen Auszügen erwiesenermaassen Salicylsäure nicht zugesetzt war, so lag der Gedanke nahe, es könnten vielleicht Stoffe im Caramelmalze enthalten sein, welche mit Eisenlösung die für Phenol charakteristische Violettfärbung geben. Vier Caramelmalze verschiedener Herkunft ergaben sämmtlich bei der Prüfung auf Salicylsäure deutliche Violettfärbung, während gewöhnliche Malze und schwarz gebrannte Farbmalze eine solche nicht zeigten. Der mit Eisenchlorid sich violett färbende Körper ist also ein Product der Röstung der Caramelmalze.

Zur *Prüfung des Bieres auf Borsäure* hat die wissenschaftliche Station für Brauerei in München nach verschiedenen Methoden gesucht und, wie J. Brand [2]) berichtet, festgestellt, dass diejenigen, welche auf Färbung des Curcumapapiers bei Gegenwart von Borsäure in salzsaurer Lösung beruhen, befriedigende Resultate ergeben. 100 cc Bier wurde schwach alkalisch gemacht und eingeäschert. Die Asche wurde mit wenig Wasser erwärmt, die alkalische farblose Flüssigkeit abfiltrirt, in einer Platinschale bis nahe zur Trockene verdampft und mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt, ein Streifen Curcumapapier hineingegeben und im Wasserbade verdampft. Es zeigte sich auch beim Biere, dem nur 0,01 % Borsäure zugesetzt war, noch sehr deutliche kirschrothe Färbung des trockenen Curcumapapiers. Merkwürdiger Weise zeigte nun diese Borsäurereaction auch ganz reines Bier, von welchem sicher war, dass im Betriebe keine Borsäure zugesetzt war. Es wurden daher Biere verschiedener Abstammung geprüft, und in allen konnte Borsäure nachgewiesen werden. Bei weiterem Nachforschen stellte sich heraus, dass die Borsäure aus dem zur Bierbereitung verwendeten Hopfen stamme.

Die von Börnstein empfohlene Fluoresceïnreaction zum *Nachweise von Saccharin im Bier* ist nach F. Gantter [3]) nicht brauch-

---

1) durch Chem.-Ztg. 1893, 211. 2) durch Chem.-Ztg. 1892, Rep. 850. 3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 309.

bar. Spuren von Harz, z. B. einige Milligramm Colophonium, im Aetherextract des Bieres lieferten bei dem Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure eine ebenso starke, ausserordentlich intensive, grüne Fluorescenz wie mit reinem Saccharin. Verfasser, welcher viele Bierproben auf Saccharin zu untersuchen hatte, empfiehlt folgendes Verfahren: Ein halbes Liter Bier wird soweit eingedampft, dass das Extract gerade noch flüssig ist. Dasselbe wird in ein etwa 200 cc haltendes Stöpselglas gebracht, der Rest in der Schale mit etwas heissem Wasser nachgespült und dann nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit 95 %ig. Weingeist aufgefüllt und stark umgeschüttelt. Nach einiger Zeit wird die überstehende, alkoholische Flüssigkeit, in welcher etwa vorhandenes Saccharin enthalten sein muss, abgegossen, wiederum zum Extract eingedampft, in ein Stöpselglas gebracht und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird hierauf verdunstet, wobei das Saccharin neben dem Hopfenharz und Hopfenbitter in dem stark braun gefärbten Rückstande erhalten wird. Kocht man jetzt mit Wasser aus, so bleibt der grösste Theil der harzigen Bierbestandtheile ungelöst, während das Saccharin in die schwach gelb gefärbte wässerige Lösung geht. Diese dampft man auf einem Uhrschälchen zur Trockne ein, wobei man bei Gegenwart von Saccharin einen schwach gelb gefärbten krystallinischen Rückstand erhält. Sind auch nur Spuren von Saccharin vorhanden, so macht sich dies durch einen stark süssen, ganz charakteristischen Geschmack kennbar. Gantter hält denselben für so beweisend und auch für so überzeugend für den Nichtchemiker, dass er kein Bedenken trägt, den Rückstand als Beweismittel bei Gericht vorzulegen.

Beim *Nachweis des Saccharins im Biere* durch Extraction mittelst Aether-Petroleumäther wird gleichzeitig der Hopfenbitterstoff ausgezogen, der den süssen Geschmack des Saccharins völlig verdecken kann. E. Spaeth[1]) beobachtete nun, dass man durch Zusatz von Kupfersulfat den Hopfenbitterstoff so binden kann, dass er von dem Aethergemisch nicht mehr aufgenommen wird. 500 cc Bier werden mit einigen Krystallen Kupfernitrat versetzt, das Bier hierauf eingedampft, mit grobem, ausgewaschenem Sand und einigen Cubikcentimetern Phosphorsäure versetzt und mit Aether-Petroläther extrahirt. Der mit etwas verdünnter kohlensaurer Natronlösung und Wasser aufgenommene Aether-Petroläther-Auszug lässt 0,001 % Saccharin noch erkennen.

Zum *Nachweis von Saccharin in Bier* werden von Lindemann und Mottau[2]) 500 cc Bier mit 5 mg Saccharin versetzt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und durch Ueberschichtung mit Aether in Berührung gebracht. Die Gefässe sind so zu wählen, dass die Flüssigkeitsschichten nicht über 5—10 mm hoch sind. Man lässt 24 Stunden in Berührung und destillirt dann den Aether

1) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 579. 2) Bull. Soc. Chim. 1893, 441 d. Chem.-Ztg. 1893, Rep. 197.

ab. Der Rückstand wird charakterisirt durch seinen süssen Geschmack und seine Umwandlung in Salicylsäure. Häufig überdecken bittere und harzige Stoffe den süssen Geschmack; man lässt dann den Trockenrückstand mit einigen Cubikcentimetern kalter concentrirter Schwefelsäure 5 Minuten in Berührung, verdünnt sodann mit Wasser, filtrirt und erschöpft das Filtrat mit Aether. Der bei Verdampfung des letzteren hinterbleibende Rückstand hat nach der Neutralisation einen süssen Geschmack. — Der *Nachweis von Salicylsäure in Wein und Bier* erfolgt wie der des Saccharins. Anstatt des Aethers kann für Salicylsäure Benzol verwendet werden. Der Destillationsrückstand wird mit einigen Cubikcentimetern Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat wieder mit Benzol ausgeschüttelt, das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte Benzol filtrirt und mit 1—2 cc Wasser, welches einige Tropfen Eisenchlorid enthält, geschüttelt, wobei die wässerige Schicht sich violett färbt.

Zum *Nachweis von Saccharin in Gegenwart von Salicylsäure* benutzt Hairs [1]) das für die Trennung von Salicylsäure und Benzoësäure angegebene Verfahren, bestehend in Ueberführung der ersteren in Bromsalicylsäure durch Zusatz von Bromwasser zur wässerigen Salicylsäurelösung, wobei die Salicylsäure quantitativ ausgefällt wird, während das Saccharin durch Bromwasser keine Veränderung erfährt. Zur Trennung eines Gemisches von Saccharin und Salicylsäure verfährt Verf. auf folgende Weise: Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des Gemisches wird mit Bromwasser im Ueberschusse versetzt; man schüttelt stark und sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter. Das durch einen Luftstrom vom überschüssigen Brom befreite Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt, welch letzterer dann mit einigen Tropfen Natriumbicarbonatlösung versetzt, nach dem Abdunsten eine süsse Masse hinterlässt, die nach dem Schmelzen mit Kaliumhydroxyd die Reactionen der Salicylsäure giebt. Das Verfahren gab bei einem Rothwein, welcher in 200 cc 0,05 g Salicylsäure und 0,1 g Saccharin enthielt, sehr befriedigende Resultate.

Zum *Nachweis von Dulcin (p-Phenetolcarbamid)* gab Neumann Wender [2]) folgende empfindliche Reaction an. Versetzt man eine Spur Dulcin in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so bildet sich unter stürmischer Reaction ein schön orangegelb gefärbter Körper. Beim Eindampfen bis zur Trockne verbleibt im Schälchen ein lackartiger, orangegelb gefärbter Rückstand, welcher mit ebensolcher Farbe in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Versetzt man diesen Rückstand mit zwei Tropfen conc. Schwefelsäure und mischt mit dem Glasstabe, so färbt sich das Gemisch intensiv blutroth. Die Farbe hält sich längere Zeit an der Luft, ohne zu verblassen. In Chloroform löst sich die Mischung mit prächtiger

---

1) Rép. de Pharm. 1893, 441. 2) Pharm. Post 1893, 269.

rother Farbe auf; die Färbung verschwindet ziemlich rasch. — Sucrol-Heyden giebt dieselbe Reaction.

Die von Berlinerblau mitgetheilte *Reaction auf Dulcin* empfiehlt Paschkis; sie ist aber nach H. Thoms[1]) nicht für letzteren Körper charakteristisch, sondern auch dem geschmacklosen Disubstitutionsproducte, dem Diparaphenetolcarbamid, ebenso den Phenetidinsalzen, dem arzneilich verwendeten Phenacetin und vermuthlich noch anderen Phenetidinabkömmlingen eigen. Die Farbenreaction wird eben durch abgespaltenes Phenetidin bedingt und ist daher als eine für das p-Phenetolcarbamid „charakteristische“ nicht anzusehen. Zur Charakterisirung des p-Phenetolcarbamids dient neben dem süssen Geschmacke in erster Linie der Schmelzpunct, der aber nicht, wie Berlinerblau und nach ihm Paschkis angegeben, bei 160°, sondern bei 173—174° liegt.

Zur *Ermittelung des Dulcins in Getränken* wird nach Morpurgo[2]) die zu untersuchende Flüssigkeit nach Zufügung des zwanzigsten Theiles ihres Gewichtes an Bleicarbonat auf dem Wasserbade zu einem dicken Brei eingedampft, und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das Dulcin, welches nach dem Verdunsten des Aethers beinahe rein zurückbleibt, wird an seinen physikalischen Eigenschaften und seinem Geschmack erkannt. Erwärmt man es kurze Zeit mit zwei Tropfen Phenol und ebensoviel starker Schwefelsäure, fügt man der braunrothen sirupartigen Flüssigkeit einige cc Wasser und dem abgekühlten Gemische in einem Reagensglase vorsichtig ein wenig Ammoniak oder Natronlauge hinzu, so entsteht ein blauer oder violetter Ring an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten als Beweis für die Anwesenheit von Dulcin.

Ueber *Malzextracte und deren Zusammensetzung* berichten H. Helbing und F. W. Passmore[3]):

Als die beiden wesentlichen Bestandtheile des Malzextracts sind anzusehen Diastase als Repräsentant der stickstoffhaltigen, und Maltose als Repräsentant des werthgebenden Zuckers. Auch der Gehalt an Phosphaten wird von wesentlicher Bedeutung für die Güte eines Malzextractes anzusehen sein; und schliesslich werden auch Concentration, Geschmack und Bekömmlichkeit zur Beurtheilung der Fabrikate herbeigezogen werden können. Die Verfasser haben sieben verschiedene Handelsmarken in Untersuchung gezogen. Die Farbe derselben wechselte zwischen blass gelb bis leicht braun (die gelbe Sorte war trübe, die anderen klar); die Consistenz war bei 2 Sorten dünn, bei den anderen dick oder sehr dick, Geruch und Geschmack waren sehr wechselnd, einige Proben liessen den zu fordernden Malzgeruch und Geschmack ziemlich vermissen. Eine Probe schmeckte auch dumpfig. Der Wassergehalt schwankte zwischen 25,48 und 35,89 %. Der Säuregehalt der Proben wurde durch Titration mit zehntel Normal-Soda festgestellt, und verbrauchten dabei die 5%igen Extractlösungen pro g Extract 0,12 bis 0,24 cc. Die Jodabsorption der Lösungen betrug für den g Extract 0,06 bis 0,29 cc zehntel Normal-Jodlösung. Um die diastatische Kraft der Extracte festzustellen, wurde aus gut getrockneter Arrowrootstärke durch halbstündiges Kochen in Wasser (1 : 100) und Wiederherstellen des ursprünglichen Gewichtes ein Schleim bereitet, von dem 50 cc im Wasserbade mit 5 oder 10 cc Malzextractlösung zusammen auf 40—42° C. erhitzt wurden. Die

1) Chem. Ztg. 1893, No. 81. 2) Selmi 1893, 87. 3) Pharm. Record XII; Apoth. Ztg. 1893, 665.

vollständige Umwandlung der Stärke wurde später durch Zusatz weniger Tropfen Jodlösung (1 g Jod, 2 g Jodkali zu 1000 cc Wasser) controlirt. Bei einer Probe war diese Umwandlung in 12 Minuten, bei den anderen in 15, 18, 19, 29 Minuten geschehen, während eine Probe noch nach 24 Stunden Blaufärbung ergab. Um bei der Zuckerbestimmung Maltose von Dextrose zu trennen, von welchen letztere in grösseren Mengen ein verfälschtes Fabrikat anzeigen würde, haben die Autoren die Löslichkeit des Phenylmaltosazons in Wasser gegenüber der Unlöslichkeit des Phenylglykosazons benutzt. Es wurden zur Ausführung dieser Bestimmungen 5 g jeden Malzextracts in 50 cc Wasser gelöst, darin 5 g Phenylhydrazin mit wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure gelöst, und das Gemisch zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Die auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschenen Niederschläge wurden bei 100° getrocknet und gewogen. Der Antheil des in heissem Wasser unlöslichen Osazons entsprach weniger als 8% Dextrose im Malzextract. Der Procentgehalt des Zuckers als Maltose berechnet, betrug 55,3 bis 61,6, die Rotation einer 10%igen Lösung schwankte zwischen + 63,4 und 78,4. Die Asche der Malzextracte schwankte zwischen 1,09 und 1,50%, der Gehalt an Phosphaten zwischen 0,21 und 0,55. Eisen oder Kupfer wurden in keinem Falle angetroffen. Ausserdem untersuchten die Verfasser noch 5 Proben flüssigen Malzextractes, von denen jedoch nur 2 den an die diastatische Kraft zu stellenden Anforderungen entsprachen.

An die *Beschaffenheit eines guten Malzextractes* werden schliesslich folgende Anforderungen gestellt: „Ein dicker lichtbrauner Sirup von angenehmem, durchaus nicht dumpfigem Malzgeruch und Geschmack. Es muss in Wasser mit geringer Opalescenz löslich sein. 100 g dürfen bei 100° C. getrocknet nicht weniger als 70 g Rückstand hinterlassen. 0,6 g Arrowroot- oder Kartoffelstärke mit 60,0 cc Wasser zum Schleim gemacht und mit einer Malzextractlösung von 0,6 g + 12,0 cc Wasser 15 Minuten auf 40 bis 42° C. erhitzt dürfen mit wenigen Tropfen Jodlösung versetzt, keinerlei Blaufärbung geben. 12 g Extract dürfen höchstens 0,18 g Asche hinterlassen, deren Lösung in verdünnter Salzsäure mit Magnesiamixtur einen reichlichen Niederschlag geben muss.

Ein von Gehe u. Co. [1]) untersuchtes, *in Japan aus Reis dargestelltes Malzextract* besass hervorragend helles Aussehen, war beinahe geruchlos, schmeckte rein süss, ohne den dem Gerstenmalzextract charakteristischen Malzgeschmack zu besitzen, und enthielt in 100 Theilen: 51,39 Maltose, 27,81 Dextrin, 18,20 Wasser, 0,29 mineralische Bestandtheile, 1,20% Eiweissstoffe, Spuren von Fett und Spuren von Stärke. Diastase war nicht nachweisbar. Der Mangel dieser, der geringe Procentsatz Proteïnsubstanz, im Verein mit dem nur in Spuren vorhandenen Phosphorsäuregehalt der mineralischen Bestandtheile schliessen natürlich jeden Gedanken an eine Concurrenz dieses Extractes mit dem Gerstenmalzextract aus.

J. Martenson [2]) giebt das Untersuchungsresultat eines pasteurisirten *Malzextractbieres* der Petersburger Brauerei Gambrinus bekannt. Das Bier ist sehr klar, von brauner Farbe, besitzt

1) Handelsber. von Gehe u. Co. 1893. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1893, 52.

sehr reinen Geschmack und feines Aroma; in angebrochenen Flaschen verdirbt es nicht leicht. Die Analyse ergab: spec. Gew. = 1,0925, Extractgehalt berechnet 23,0, Extractgehalt durch Wägung gefunden 21,7, Weingeistgehalt 3,89, CO_2 0,226, Säure auf Milchsäure berechnet 0,81, Asche 0,565 %. Glycerin, Maltose, Dextrin und etwaige flüchtige Säuren wurden nicht bestimmt.

Wein.

Ueber die *Bildung von Aldehyd bei der Alkoholgährung* berichtet Röser[1]). Derselbe hat eine Reihe von Mosten und Weinsorten nach der Schiff'schen Methode untersucht und in den Weinen stets nachweisbare Mengen von 0,001 bis 0,16, bei Mosten 0,01 bis 0,17 Aldehyd im Liter gefunden, und zwar liessen sich in letzterem Falle bedeutende Abweichungen im Aldehydgehalt sowohl bei absolut identischen Mostarten als auch bei gleichen Mostarten, welche mit verschiedenen Hefearten vergohren waren, feststellen.

Eisenhaltiger Wein; von Carles[2]).

Gonnet und de Raczowski[3]) haben die *Wirkung von Formaldehyd auf den Destillationsrückstand von Rothwein* untersucht und gefunden, dass beim Erwärmen des Rothweins mit Formaldehyd auf dem Wasserbade der Farbstoff niedergeschlagen wird, so dass nur ein schwach roth gefärbtes Filtrat resultirt. Der Rückstand giebt an Amylalkohol den Farbstoff ab. Natürliche Weine werden beim Behandeln mit Formaldehyd braun, der Schaum bleibt weiss, das Filtrat ist schwach roth, der Niederschlag dunkel weinroth. Blauholz, Theerfarbstoffe bilden andere Färbungen.

Auch Trillat[4]) berichtet über die *Einwirkung von Formaldehyd auf die Farbe des Rothweines.* Formaldehyd vereinigt sich mit den Gerbsäuren des Rothweines und entfärbt ihn hierdurch im Verlauf von 24 Stunden. Bei künstlich gefärbten Weinen ist die Entfärbung unvollständig, resp. es treten nach Beseitigung des Weinfarbstoffes die hinzugefügten desto deutlicher hervor; so bei Zusatz von Campécheholz und von Orseille; Rosanilinfarbstoffe nehmen violett blaue Färbung an. (Wie sich die Farbstoffe der Heidelbeeren und Malven verhalten, ist vom Verfasser nicht gesagt.)

Abrastol oder *Asaprol,* das Calciumsalz der β-Naphtolschwefelsäure, wird den difficilen Südweinen zugesetzt, um dieselben vor dem Sauerwerden zu schützen. Um seine Anwesenheit im Wein nachzuweisen, neutralisirt man nach Angaben von Sinibaldi[5]) 25 cc desselben mit Ammoniak, schüttelt mit Amylalkohol, hebt denselben ab, treibt das Ammoniak aus und setzt 1 cc einer 10 %igen Eisenchloridlösung hinzu. Abrastol giebt mit letzterer

1) Chem. Ztg. 1893, Rep. 80. 2) Répert. de Pharm. 1893, 303. 3) Journ. de Pharm. et de Ch. 1892, II, 453. 4) Bullet. de l'Assoc. des chimistes de sucrerie et distillerie 1892. 5) Monit. scient. VII, 842; Chem. Centralbl. 1893, II, 1106.

graublaue, bleibende, beim Erhitzen grün werdende Färbung. Weine, welche nur sehr wenig Abrastol enthalten, dampft man zuerst zur Trockne ab und schüttelt dann mit Amylalkohol aus.

Ueber die *Bestimmung des Extractes, welches beim Verdunsten des Weines zurückbleibt;* von J. A. Müller[1]). Um den Extractgehalt der Weine, namentlich solcher mit höherem Glyceringehalte, durch Abdampfen bei 100° mit Sicherheit bestimmen zu können, bringt Verf. die Weinprobe in ein rechteckiges, längliches Gefäss aus Platin, schiebt dieses in ein Messingrohr von gleichfalls rechtwinkligem Querschnitte, welches horizontal in einem Wasserbade liegt und erhitzt etwa 12 Stunden, während ein Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet wird. Nach einer in der Abhandlung näher begründeten Correctur ergiebt sich der Extractgehalt sehr übereinstimmend mit den Zahlen, welche durch Verdampfung im Vacuum erhalten werden.

Zum *Nachweise der gewöhnlich zur Färbung des Weines angewendeten Farbstoffe und anderer Zusätze* werden von Marouby[2]) in einer Tabelle die geeigneten Reagentien und die charakteristischen Reactionen angegeben. Die Untersuchung wird in der Weise ausgeführt, dass Filtrirpapier mit den Reagentien getränkt, getrocknet und in kleine Scheiben geschnitten wird. Man bringt je einen Tropfen des Weines auf solche Scheibchen und beobachtet sowohl den entstehenden Fleck als auch den umgebenden Hof.

Ueber den *Nachweis von Anilinfarbstoffen in Rothweinen unter besonderer Berücksichtigung der Carpenné'schen Methode;* von E. Heitzmann[3]).

Ueber *einige Reactionen natürlicher und künstlicher Farbstoffe im Wein* berichten G. Meneghello und C. Martinotti[4]). Die Versuche wurden in zwei Reihen geführt. Die eine betrifft die Behandlung der verdächtigen Weine mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erst auf kaltem, dann auf warmem Wege, die andere jene mit nascirendem Chlor, gleichfalls auf kaltem und warmem Wege. Letzterer Vorgang liefert das einfachere und praktischere Resultat. Behandlung mit nascirendem Chlor: a. Naturwein: entfärbt sich — Filtrat strohgelb — Aetznatronlösung entfärbt dasselbe schwach. b. Naturwein mit Vinolin gefälscht: entfärbt sich nur leicht je nach der Menge des enthaltenen Vinolins — Filtrat weinroth — Aetznatron entfärbt dasselbe schwach, doch bleibt es immer noch roth. c. Naturwein mit Fuchsin gefälscht: entfärbt sich — Filtrat schmutzig gelb — Aetznatron ruft keine Veränderung hervor. Die Verfasser wollen ihre Versuche auf eine grössere Anzahl künstlicher Farbstoffe ausdehnen.

Nachweis künstlich gefärbter Weine durch Seife. In der Revue internat. des falsif. 1893, 105 wird zur Erkennung fremder Farb-

---

1) Bullet. soc. chimiq. 1893, IX, 6; Ber. d. D. chem. Ges. 1893, Ref. 452.
2) Bull. soc. chimiq. 1893, IX, 13; Ber. d. D. chem. Ges. 1893, Ref. 452.
3) Inaug.-Dissert. Würzburg 1893. 4) Selmi durch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 56.

stoffe im Weine eine vollkommen neutrale Seifenlösung (?!) empfohlen. Reiner Wein soll unverändert bleiben, fremde Farbstoffe sollen Färbungen hervorrufen. So sollen Blauholz und Cochenille ebenso leicht erkannt werden, wie Anilinderivate. Andere sind „schwieriger" zu bestimmen, z. B. Mohn und besonders Hollunderbeeren.

Zur *Bestimmung der Gerbsäure im Wein* empfiehlt G. Fleury [1]) Kochen mit gekochtem und getrocknetem Eiereiweiss, welches mit Weinsäurelösung ausgekocht und schwach sauer gemacht ist. Die Menge des zugesetzten Eiereiweisses muss die der Gerbsäure ca. 7 bis 8 mal übersteigen. Der Niederschlag wird sodann gesammelt, getrocknet und gewogen; die Gewichtszunahme gegenüber dem angewendeten Eiereiweiss giebt die Menge der Gerbsäuren an. Ob alle Gerbsäure der Lösung entzogen ist, erkennt man durch Zusatz von Eisenchlorid.

Studien über die Methoden zur Bestimmung des Glycerins in gegohrenen Flüssigkeiten; von E. Suhr. [2]) Zu der Methode von Diez bemerkt Suhr, dass das durch Behandeln der verdünnten Glycerinlösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge sich ausscheidende Estergemenge sich einerseits nicht gut nach den Angaben von Diez von Benzoylchlorid durch Auswaschen event. durch Zerreiben befreien lässt, und dass andererseits die Trocknung des Estergemenges bei 100° C. häufig zu Differenzen führt, weil bei dieser Temperatur Zersetzung eintritt. Um ersterem Uebelstande abzuhelfen, schlägt er vor, das Estergemenge auf dem Filter mit Wasser von 80° C. und wenig Kalilauge so lange zu behandeln, bis der Geruch nach Benzoylchlorid gänzlich beseitigt ist, und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaction nachzuwaschen. Hierbei schmilzt das Estergemenge und giebt das eingeschlossene Benzoylchlorid leichter frei. An Stelle des Trocknens und Wägens des Estergemenges empfiehlt Suhr die Verseifung mit etwa $^1/_2$ N-Kalilauge. Man verwendet nur einen mässigen Laugenüberschuss, kocht damit einige Zeit auf dem Wasserbade und titrirt das unverbrauchte Kali mit Salzsäure zurück. Nach Suhr entsteht im Wesentlichen Tribenzoat, d. h. der Kaliverbrauch entspricht dem Verhältniss von 3 Mol. Hydrat zu 1 Mol. Glycerin (168 : 92). — Die Methode, welche von Törring angegeben hat, wurde von Suhr hinsichtlich des Apparates so abgeändert, dass er statt des Luftbades aus Eisenblech einen die Retorte umschliessenden, mit Asbest ausgefütterten Kupfermantel, der mit Schieber und Deckel versehen war, anwendete. Diese Vorrichtung gestattet wegen der geringen Grösse des Luftbades sehr rasch die nothwendige Temperatur zu erreichen. Verf. hat nach einigen Versuchen, die stets eine Verkohlung des in den Tubulus der Retorte eingesetzten Korkes ergaben, von der Anwendung einer tubulirten Retorte ganz abgesehen und hält es für viel zweckmässiger, zum Eindringen des Wassers während der Operation die abgekühlte Retorte von dem

---

1) Journ. de pharm. d'Anvers 1892, 252. 2) Arch. f. Hyg. XIV 305; Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII, 486.

Kühler zu trennen. Im Destillate bestimmte Suhr mit gutem Erfolge das Glycerin nach der von ihm angegebenen Diez'schen Methode. — Bei dem Verfahren von Planchon bezw. Grünwald fand Suhr gleichfalls nöthig, den Apparat etwas abzuändern, um die Bestimmung in befriedigender Weise durchführen zu können. Er beobachtete, dass aus dem Entwickelungsgefässe so grosse Wassermengen in die Absorptionsapparate geführt werden, dass eine sehr häufige Neufüllung der jedesmal mit Kohlensäure zu behandelnden Chlorcalciumapparate nöthig wurde. Er hat deshalb den Apparat umgestaltet und zwar folgendermaassen: Der Entwickelungskolben, in welchem das Glycerin mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure behandelt wird, ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen. Eine durch denselben hindurchgehende bis auf den Boden des Kolbens reichende Röhre dient dazu, einen trockenen kohlensäurefreien Luftstrom einzuführen. Die zweite Bohrung des Kolbens trägt das schräg aufwärts gerichtete Kühlrohr eines Liebigschen Kühlers, welcher die Condensation des Wasserdampfes bewirkt und die aus dem Glycerin gebildete Kohlensäure zu den Trocken- und Absorptionsapparaten gelangen lässt. Letztere bestehen aus einer weiten U-förmigen Röhre, auf deren Grund sich einige Chlorcalciumstücke befinden, einem zweiten Rohre, das halb mit Chlorcalcium und halb mit Kupfervitriolbimstein, der bis zum Weisswerden erhitzt war, gefüllt ist, einem Liebig'schen Kaliapparate mit 30 %ig. Kalilauge, einem kleinen, mit Calciumhydroxyd beschickten Röhrchen und hinter diesem einer gegen Kohlensäure der Luft schützenden, Kalilauge enthaltenden Waschflasche. Am Ende der letzteren ist eine Zwischenflasche angebracht, die mit der Saugpumpe in Verbindung steht. Die Bestimmung wurde so vorgenommen, dass man Anfangs die Flüssigkeit in dem Entwickelungskolben schwach und allmählich immer stärker erhitzte, bis die Kohlensäureentwickelung spärlicher wurde. Hierauf wurde die vorher unterbrochene Verbindung mit der Saugpumpe hergestellt und ein Luftstrom durch den Apparat geleitet. Die Resultate der von dem Verf. mitgetheilten Bestimmungen sind durchaus befriedigende. — Das Urtheil des Verfassers über den Werth der verschiedenen Methoden (einschl. der Reichsmethode) ist bereits im Jahresber. 1892 mitgetheilt worden.

Mannithaltige Weine und Bestimmung des Mannites; von Ségou.[1]) Der Mannitgehalt algerischer Weine wurde von Carles einer Verfälschung derselben mit Feigenwein zugeschrieben, während andere Verfasser behaupten, dass bei einer Temperatur, welche dem Saccharomyces schadet, eine Umwandlung der Glykose in Mannit eintreten kann. Verf. hat zuverlässig unverfälschte Weine von Milianah, einer Gegend, in welcher die Feige nicht cultivirt wird, vom Jahre 1892 untersucht. Diese Weine haben unter dem Einflusse des Scirocco eine fehlerhafte Gährung durchgemacht

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1893, T. XXVII, 103—107.

und enthalten, obwohl unverfälscht, bis über 8 g Mannit im Liter. Gleichwohl wird davor gewarnt, diese Weine zum Verschneiden zu benutzen, weil sie sich unvermeidlich verändern, und weil sie schädliche Keime mit sich führen. Zur Bestimmung des Mannits verfährt Ségon folgendermaassen: 240 cc Wein werden zum Sieden erhitzt, um den grösseren Theil der flüchtigen Säuren zu verjagen, dann fügt man tropfenweise eine verdünnte Lösung Kaliumcarbonat zu, bis die Lösung unter Umrühren eine grünliche Färbung angenommen, und giebt noch 20 g Knochenkohle zu. Man erhitzt von Neuem zum Sieden und ergänzt das ursprüngliche Volum mit 10 cc Bleiessig und destillirtem Wasser. Das Blei wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Flüssigkeit filtrirt. Man verdampft auf dem Wasserbad zur Sirupsdicke und bewahrt an einem kühlen Ort auf. Der Mannit scheidet sich bald in wohl ausgeprägten Krystallen aus. Dies Verfahren ist äusserst empfindlich. Zur weiteren Bestimmung bringt man die Krystalle in einen Exsiccator, nachdem man die anhaftende klebrige Flüssigkeit vorher durch Neigen der Schale und Betupfen mit Filtrirpapier abgenommen hat. Die getrockneten Krystalle werden alsdann in einer Schale mit 10 cc Alkohol von 85° gewaschen, der vorher bei Zimmertemperatur mit Mannit gesättigt wurde, und dann die überstehende Flüssigkeit vermittelst einer Pipette abgehoben, wiederholt diese Operation nochmals und wäscht zuletzt die Krystalle auf einem kleinen gewogenen Filter mit tropfenweise zugesetztem absolutem Alkohol nach. Das Filter wird nebst Inhalt bei 100° getrocknet und gewogen. Enthält der Wein 3—4 % Glykose, so muss man dieselbe vor der Bestimmung des Mannits nach dem Verfahren von Carles durch Vergährung entfernen.

Die *Behauptung der algerischen Weinproducenten, dass sich bei anhaltendem Scirocco in den Weinbeeren Mannit bilde und so in den Traubenwein gelange,* hat Lebanneur[1]), welcher im Auftrage der französischen Regierung Untersuchung in der Frage anstellte, bestätigt gefunden. In Folge dessen wird in Frankreich algerischer Wein, welcher nicht mehr als 0,8 % Mannit (d. h. so viel als im Feigenwein sich findet) enthält, nicht als gekünstelt betrachtet.

Materialien zum Nachweis und zur Inversion des Rohrzuckers; von Ossowsky.[2]) In sieben vom Verf. untersuchten Weinen aus der Krim, aus Jalta und Bessarabien fand Verf. stets geringe Mengen von Rohrzucker. Zum Nachweise solcher geringer Mengen diente folgendes Verfahren: 110 cc Wein wurden auf dem Wasserbade zur Verjagung des Alkohols eingedampft, dann mit 5—6 Tropfen einer 1½ %igen Salzsäure versetzt, 10—15 Minuten lang weiter erhitzt. Zum Invertiren wässriger Zuckerlösung versetzt Verf. 50 cc einer 10 %igen Zuckerlösung mit 4—5 cc 1½ %iger Salzsäure und bringt das in einem Kölbchen befindliche Gemisch

1) Rép. de Pharm. 1893, 10. 2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 675.

in ein siedendes Wasserbad; nach 5 Minuten ist der Kolbeninhalt 95° warm, worauf man die Heizflamme löscht, das Kölbchen aber noch 10 Minuten im Wasserbade belässt.

Ueber *die Bestimmung der Acidität des Weines, welche dem Gehalt an flüchtigen und fixen Säuren entspricht;* von J. A. Müller.[1])

Ueber *die Bestimmung der freien und flüchtigen Säuren des Weins;* von J. A. Müller.[2])

Zur *Bestimmung der Bernsteinsäure im Wein* theilt Alfred Rau[3]) ein neues Verfahren mit (s. auch Jahresber. 1892).

Zur *Bestimmung der Aepfelsäure im Wein* hat Carl Micko[4]) ein Verfahren ausgearbeitet.

Nach einem von M. Ripper[5]) zur *Bestimmung der schwefligen Säure im Wein* angegebenen Verfahren wird in ein etwa 100 cc haltendes Kölbchen mit nicht zu engem Halse während 10 Minuten ein Kohlensäurestrom geleitet, hierauf aus der frisch entkorkten Weinflasche 50 cc Wein abpipettirt, in das Kölbchen einfliessen gelassen, 5 cc der verdünnten Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zugesetzt und ziemlich rasch die $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung unter Umschwenken zugetröpfelt, bis die Blaufärbung der Jodstärke nach 4—5 maligem Umschwenken bestehen bleibt und selbst dann noch einige Zeit anhält. Dies ist der Endpunct der Titration. Sollte man übertitrirt haben, so ist ein Zurückmessen mit Natriumthiosulfat nicht statthaft. Es muss dann eine neue Bestimmung vorgenommen werden. Aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Jodlösung ergiebt sich die Menge freier schwefliger Säure im Weine. Zur Bestimmung der gesammten schwefligen Säure werden in ein etwa 200 cc fassendes Kölbchen 25 cc Kalilauge von der oben angegebenen Stärke gebracht und 50 cc Wein so zufliessen gelassen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge eintaucht. Nun lässt man die Kalilauge einige Zeit auf den Wein einwirken — es genügen 10 bis 15 Minuten —, setzt nach diesem Zeitraume 10 cc der Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zu und titrirt, wie oben bei der Bestimmung der freien schwefligen Säure angegeben ist. Aus der Differenz der freien und gesammten schwefligen Säure ergiebt sich die Menge SO_2, welche als aldehydschweflige Säure im Wein enthalten ist. Diese Bestimmungen lassen sich bei allen geschwefelten Weissweinen in der kürzesten Zeit ausführen. Es gelingt auch, den Farbenumschlag der Jodstärke in nicht zu intensiv gefärbten Rothweinen zu beobachten, sobald dieselben mit der gleichen Menge ausgekochtem Wasser versetzt werden. Doch empfiehlt es sich als besser, die Bestimmung der gesammten schwefligen Säure nach der Destillationsmethode auszuführen. Allerdings muss man sich dann mit der Bestimmung der gesammten schwefligen Säure begnügen.

---

1) Bull. soc. chim. 1893, VII, 830; Ber. d. d. chem. Ges. 1893, Ref. 451. 2) Bull. soc. chim. IX, 592. 3) Arch. f. Hyg. XIV, 225; Zeitschr. f. anal. Ch. XXXII, 482. 4) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1892, 289; Zeitschr. f. anal. Chem. 1892, 481. 5) Journ. f. pract. Ch. 1892, 428.

Ueber *schweflige Säure, zusammengesetzte Aether und Glycerine im Weine;* von W. Seifert[1]). Verf. hat einige Thesen der Schmitt'schen Arbeit „Die Weine des Herzogl. Nassauischen Cabinetskellers“ einer Prüfung unterworfen und hierbei in Uebereinstimmung mit Schmitt gefunden, dass die schweflige Säure im Weine nur zum geringeren Theile als freie Säure und hauptsächlich gebunden als aldehydschweflige Säure vorhanden ist. Dieser Körper wird durch Erhitzen, auch beim Behandeln mit Alkali zerlegt, nicht dagegen durch verdünnte Säuren; auch wird die gebundene schweflige Säure nicht durch schwache Oxydationsmittel, wie Jod, oxydirt. Wird die aldehydschweflige Säure durch Destillation zerlegt und das Destillat einige Zeit stehen gelassen, so wird sie zurückgebildet. Die schweflige Säure wurde sowohl durch Destillation des Weines im Kohlensäurestrome, Einleiten des Destillates in Jodlösung und Fällen des Sulfates, als auch nach Ripper bestimmt. Beide Resultate stimmten miteinander überein. Der Nachweis, dass wirklich Aldehyd im Weine vorhanden war, wurde im Destillate durch die Reaction mit ammoniakalischer Silberlösung erbracht. Ausserdem wurden Versuche mit einer Lösung von reiner aldehydschwefliger Säure angestellt; letztere zeigte dasselbe Verhalten wie das Weindestillat. Versuche, die einerseits mit dieser Säure, andererseits mit einem Weine von bekanntem Gehalte an schwefliger Säure ausgeführt wurden, ergaben, dass die Oxydation der schwefligen Säure, sowie der aldehydschwefligen Säure langsamer vor sich geht, als in reinen Lösungen. Trotzdem die Resultate des Verf. mit denen von C. Schmitt übereinstimmen, ist Verf. der Ansicht, dass bei Beurtheilung von Wein der Gesammtgehalt der schwefligen Säure in Betracht gezogen werden muss, so lange nicht auch von medicinischer Seite die Unschädlichkeit der aldehydschwefligen Säure festgestellt ist. Auch zahlreiche nicht geschwefelte Weine prüfte Verf. auf schweflige Säure und erhielt in 11 Proben von 24 eine Reaction, die besonders stark bei drei Weinen auftrat. Nach seinen Versuchen kann Verf. noch nicht mit Sicherheit Bacterien als Ursache der Reduction der Schwefelsäure im Weine bezeichnen. — Um festzustellen, ob der Geschmack des Weines in Beziehung steht zu seiner Esterzahl, wurden in verschiedenen Proben sowohl die flüchtigen, als auch nicht flüchtigen Ester bestimmt. Die Bestimmung der flüchtigen Ester wurde nach Schmitt ausgeführt, indem 25 cc von 100 cc Weindestillat nach Zusatz von absolutem Alkohol mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge genau neutralisirt wurden; andere 25 cc desselben Destillates versetzte man ebenfalls mit 25 cc absolutem Alkohol und 25 cc $\frac{n}{10}$ Kalilauge, liess das Gemisch $^1/_2$—1 Stunde verschlossen stehen und titrirte das überschüssige Alkali mit $\frac{n}{10}$

1) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. u. Waarenk. 1893, 125,

Säure zurück. Die Differenz des Alkaliverbrauches in den beiden Bestimmungen mit 4 multiplicirt, ergiebt die Esterzahl. — Die sog. Verseifungszahl des Weines ermittelte Verfasser wie folgt: Zunächst werden 25 cc Wein nach Zusatz von 50 cc kohlensäurefreiem Wasser mit $\frac{n}{10}$ Alkali austitrirt, dann giebt man zu anderen 25 cc desselben Weines 50 cc $\frac{n}{10}$ Alkali, lässt 24 Stunden in dem geschlossenen Gefässe stehen, setzt alsdann 30—35 cc $\frac{n}{10}$ Säure zu und titrirt den Ueberschuss mit Alkali zurück. Aus der Differenz der in beiden Bestimmungen verbrauchten cc Alkali lässt sich die Verseifungszahl der Gesammtester durch Multiplication mit 4 finden und die Differenz aus der Gesammtesterzahl und der Zahl der flüchtigen Ester liefert die Zahl der fixen Ester. Aus diesen Untersuchungen konnte Verf. keine Beziehung zwischen Güte, bezw. Wohlgeschmack des Weines und den flüchtigen Estern herausfinden; es waren die flüchtigen Esterzahlen alle viel höher, als diejenigen der besten von Schmitt untersuchten Cabinetsweine. — Betreffs des Glyceringehaltes in Weinen hält Verf. das bis jetzt angenommene Verhältniss von 100 Alkohol : 7 Glycerin bis 100 : 14 für alle jüngeren Weine fast ausnahmslos zutreffend und bezeichnet die von Schmitt untersuchten Weine, deren Alkohol zum Glycerin im Verhältnisse stehen wie 100 : 14,1 bis 100 : 30,7, als abnorme, die keineswegs als Grundlage zur Beurtheilung von Weinen dienen können. Verschiedene vom Verf. untersuchte Weine, die 13—30 Jahre in der Flasche lagen, zeigten ganz normalen Glyceringehalt. Nach Verf. können zur Beurtheilung von Weinen überhaupt nur Analysen derselben Weinsorten, von denselben Lagen und Behegungen maassgebend sein.

Nachdem durch Schmitt nachgewiesen worden ist, dass ein Theil der *schwefligen Säure im Wein* sich in Verbindung mit Aldehyd befindet, muss nach den Ausführungen von A. Hilger[1]) der Nachweis und die quantitative Bestimmung derselben eine entsprechende Aenderung erfahren. Die Menge der freien schwefligen Säure erfährt man durch Destillation des Weines mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrome und Einleiten der Dämpfe in Jodlösung zum Zwecke der Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure. Die Menge der gesammten schwefligen Säure (freien und gebundenen) wird ermittelt, indem man den Wein mit Kaliumhydroxyd zum Zwecke der Zerstörung der aldehydschwefligen Säure versetzt, hierauf mit Schwefelsäure ansäuert, und nun direct die freigewordene schweflige Säure mit Jodlösung titrirt.

Zur *Bestimmung der Schwefligsäure im Wein* empfiehlt A. Kleiber[2]) die dem höchsten zulässigen Gehalte des Weines an

1) Pharm. Ztg. 1893, 586. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 45.

Schwefligsäure entsprechende Menge Jodlösung und gleichviel Wasser vorzulegen (d. i. bei Anwendung von 100 cc Wein nach dem vom Verein schweizerischer analytischer Chemiker festgesetzten Maximum von 80 mg im Liter = 2,5 cc $^1/_{10}$ Jodlösung; man erkennt so, wenn nach etwa 20 Minuten langem Destilliren keine Entfärbung eintritt, dass der Wein weniger als 80 mg Schwefligsäure im Liter enthält, so dass man von einer quantitativen Bestimmung absehen kann. Wird die Jodlösung während der Destillation entfärbt, so werden nochmals 2,5 cc $^1/_{10}$ Jodlösung zugegeben; es ist nicht nöthig, hierfür den Punct der Entfärbung abzuwarten, da auch bei Abwesenheit von überschüssigem Jod die Schwefligsäure völlig absorbirt wird.

Analyse deutscher Moste und Weine. Von der Commission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland wurden 341 Analysen von Mosten und 249 solcher von Weinen veröffentlicht.[1]) In Bezug auf das neue Weingesetz und die Zollbehandlung der Verschnittweine und Moste fasste die Commission folgende Beschlüsse:

1. Eine allgemeine Beurtheilung der Weine lässt sich nicht auf die allgemeine Bestimmung von Extract, Asche und Säure gründen, sondern erfordert eine ausführliche Analyse. 2. Unter Extract soll der Eindunstungsrückstand des Weines verstanden werden, wie er nach einer vom Bundesrathe festzustellenden Vorschrift erhalten wird, jedoch nach Abzug des unvergohrenen Zuckers, falls derselbe mehr als 0,1 % beträgt. 3. Behufs Alkoholbestimmung in Verschnittweinen sollte die Destillationsmethode vorgeschrieben werden, ohne Angabe des zu verwendendenden Apparates. 4. Die Bestimmung des Extractes in Verschnittweinen durch Eindampfen mit viel Sand und Trocknen bis zur Gewichtsconstanz liefert weder constante noch richtige Zahlen, es wäre daher zweckdienlich, die allgemein übliche Methode, Eindunsten und $2^1/_2$stündiges Trocknen, einzuführen. 5. Die Zuckerbestimmung im Moste durch Polarisation ist nicht verwendbar, da in Folge immer schon eingetretener Gährung der Most wachsende Mengen Glykose und Fructose enthält, so dass der Zuckergehalt nicht aus dem Polarisationswinkel berechnet werden kann. Der Zucker ist mit Fehling'scher Lösung zu bestimmen. 6. Als Extract bei Verschnittweinen ist sinngemäss nur das zuckerfreie oder höchstens 0,1 % Zucker enthaltende Extract zu verstehen.

Eine *neue Normal-Mostwaage* hat Barth[2]) unter besonderer Benutzung des Materiales der in Fresenius' Ztschr. anal. Chem. veröffentlichten Weinstatistik für Deutschland construirt. Ueber die damit angestellten Beobachtungen siehe die unten angegebenen Literaturvermerke.

Analysen von Mosten, welche den Weinbergen der Lehranstalt Geisenheim entstammten, veröffentlichte P. Kulisch.[3])

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Möste und Weine des preussischen Weinbaugebietes; von P. Kulisch.[4]) Verf. hat eine grosse Anzahl Traubensäfte, 90 Weine und 220 Moste, untersucht und bemerkenswerthe Aschengehalte gefunden.

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1892, 607. 2) Weinb. 1893, 255; Zeitschr. f. anal. Ch. 1893, 255. 3) Weinb. 1893, 115. 4) Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, Heft 18 u. 19.

Von 24 Moselweinen enthielten 15 (62 %), von 44 Rheingauweinen 12 (27 %) weniger Asche, als für reine Weine angenommen wird. Das überhaupt beobachtete Minimum beträgt 0,10 g Asche in 100 cc Wein. In mehreren Weinbaugebieten liegt sogar der durchschnittliche Gehalt an Mineralstoffen unter der geduldeten Grenze (Mosel 0,1385, Rheinthal unterhalb des Rheingaues 0,1359). Auch beim Glycerin wurden in 11 Proben (von 93 Weinen) kleinere Mengen gefunden, als gewöhnlich (Alkohol: Glycerin = 100 : 7). Aus diesen Angaben geht hervor, dass schon ein grosser Theil der 92er Naturweine der preuss. Weinbaugebiete nicht den Anforderungen entspricht, welchen gezuckerte Weine genügen müssen, wenn sie ohne Declaration in den Handel gebracht werden sollen.

Mostuntersuchungen; von B. Haas.[1])

Analysen der 1893er Rheingauer Moste; von P. Kulisch.[2])

Einige Analysen abnorm zusammengesetzter Weine (Jahrgänge 1888 und 1892 aus dem Weilerthal und aus der Gegend von Colmar) veröffentlichte C. Amthor[3]); die Weine sind von den betr. Bürgermeistereien als unzweifelhaft reine Weine und von zuverlässigen Producenten erhoben erklärt worden. Die ersteren Weine zeigen 1,61, 1,59, 1,34 und 1,38 Extract; 4,34, 4,12, 4,34, 3,76 Alkohol; 0,624, 0,566, 0,403, 0,381 Säure und 0,2232, 0,2352, 0,2072, 0,2312 Asche.

Letztere							
Extract:	1,68,	1,69,	1,61,	1,70,	1,49,	1,70,	1,62.
Säure:	0,59,	0,63,	0,69,	0,57,	0,54,	0,60,	0,62.
Asche:	0,138,	0,131,	0,124,	0,124,	0,174,	0,132,	0,127.

Sämmtliche Weine wären wegen des niederen Aschengehaltes als gallisirt zu bezeichnen, trotzdem sie es nicht sind. Selbstverständlich sind solche Weine Ausnahmen, die zu keinen allgemeinen Schlüssen berechtigen, die aber doch dazu führen können, Weine von gleicher oder benachbarter Lage nur vom gleichem Jahrgange als Controllprobe zu untersuchen.

Analysen von Weinen, welche von amerikanischen Reben stammten, die in Rumänien angepflanzt worden waren, hat C. Roman[4]) veröffentlicht.

Ueber das *Rotationsvermögen algerischer Moste;* von H. u. A. Malhot[5]).

Analysen italienischer Weine hat C. Schmitt[6]) veröffentlicht.

Ueber die *Zusammensetzung der concentrirten Traubenmoste und deren Werth für die Weinbereitung;* von P. Kulisch.[7]) Verf. veröffentlicht Analysen von Traubensäften, welche von der Firma Favara & Figli in Mazarra durch Eindampfen vom Safte der Cattaratto- und Insolia-Reben gewonnen und in den Handel gebracht werden.

Ueber *Marsala und seine Weine.* A. dal Piaz[8]) beschreibt

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 17. 2) Weinb. 1893, 564. 3) Forschungsber. üb. Lebensm. u. s. w. 1893, I, 19. 4) Weinl. 1893, 17. 5) Bull. Soc. Chim.; durch Chem. Ztg. 1893, 42. 6) Weinbau 1893, 315. 7) ebenda, 213. 8) Weinl. 1893, 241.

die Bereitung des Marsala, der mit 17—23 Vol.-Proc. Alkohol und 5,5 ‰ Säure dargestellt wird.

Production und Bearbeitung von Marsalawein; von A. Zweifel.[1])

Zusammenstellung der Resultate der Analysen von schweizerischen Weinen von reeller Herkunft. Im Auftrage des Vereins schweiz. analyt. Chemiker, herausgegeben von Fr. Seiler.[2])

Chemische Zusammensetzung altserbischer und macedonischer Weine; von Branko Anovio.[3]) Im Allgemeinen sind die Weine stark (von 7,8—13,9 Gew.-Proc.), reich an Extract (1,72—25,42 % mit 0,15—22,34 % Zucker) und von herbem Geschmack.

Die *ungarischen Sandweine* sind im Stande, die früheren ungarischen Weine, denen sie in nichts nachstehen, zu ersetzen. Ihr Alkoholgehalt schwankt nach Mittheilungen von A. Könyöki[4]) und nach Analysen von Liebermann, Wartha, Kitiscán zwischen 7,07 und 13,77 Gew.-Proc., ihr Extract beträgt 1,65 bis 4,48 %, Säure 0,55 bis 0,97 %, Asche von 0,154 bis 0,292 %.

Les grands vins de Californie; von F. Seiler.[5])

Obstwein. Bei der Werthschätzung des Obstes zum Zwecke der Weinbereitung ist nach A. Truelle[6]) besonders der Zuckergehalt wichtig, welcher z. B. bei den Aepfeln $^{8}/_{10}$ des Preises betragen soll. In zweiter Linie steht beim Apfelmost das Tannin, welches darin eine sehr wichtige Rolle spielt, denn es ist vielfach das beste natürliche Conservirungsmittel desselben; seiner Menge gebührt also ebenfalls ein entsprechender Einfluss auf den Geldwerth. Auf diese zwei Gruppen beschränkt sich nach Truelle die Liste der nützlichen Stoffe, denn die Pectinkörper sind seiner Meinung nach, falls im Liter Most nicht mehr als 10 g vorkommen, ziemlich ohne Bedeutung; sie werden aber nachtheilig, wenn dieser Gehalt überschritten ist. Das Letztere gilt auch von einem Säuregehalt, der über 2 g im Liter Most beträgt.

Ueber *Tresterweine und Beurtheilung derselben, unter besonderer Berücksichtigung des Gerbstoffgehaltes;* von J. Stern.[7]) Aus Anlass eines Strafprocesses hatte das Bein'sche Laboratorium in Berlin ein ausführliches Gutachten zu erstatten. In demselben wurden die Arbeiten von Weigert, Haas, Scholz, Girard, Barth und Nessler gewürdigt und folgende Schlüsse gezogen: 1. Tresterweine haben einen geringeren Gehalt an Extract, Asche, Phosphorsäure und Stickstoff und 2. öfters einen höheren Gehalt an Weinsäure und Pflanzensäure, wie Naturweine. Betreffs des Gerbstoffes sind die Ansichten noch widersprechend. Nach Stern's Meinung — nach den für den betreffenden Straffall ermittelten Feststellungen — ist der Gerbstoffgehalt nur im Verein mit anderweitigen Abnormitäten zur Beurtheilung des Weines maassgebend. Der

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 421, 429, 446. 2) ebenda, 153, 167, 174 u. f. 3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 315 u. 331. 4) ebenda, 349. 5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 303. 6) Weinlaube 1893, 2; Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, 211. 7) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 409.

Gerbstoffgehalt allein kann keineswegs schon zu einer Schlussfolgerung diesbezüglich Veranlassung geben.

Die *Unbrauchbarkeit eines sog. Weinprobers zur Erkennung von Verfälschungen* hat F. M. Horn [1]) dargethan.

Ein Wort zur Medicinalweinfrage; von C. Kohlmeyer. [2])

Auch ein Wort zur Medicinalweinfrage; von Fr. Elsner. [3])

Zur *Untersuchung und Beurtheilung der Süssweine* lieferte B. Fischer [4]) einen Beitrag.

Beschlüsse des Vereins schweiz. analytischer Chemiker betr. die Untersuchung und Beurtheilung der Medicinal-Süssweine. (Vers. des Vereins am 29. und 30. Sept. 1893 in St. Gallen.) [5])

Die Anforderungen betreffend, soll von einem Medicinalsüsswein verlangt werden, dass er in Geruch und Geschmack seiner Bezeichnung (als Tokayer, Malaga u. s. w.) entspreche, klar und frei von Hefe sei, auch sonst im makro- und mikroskopischen Verhalten keine Anzeichen von Erkrankung oder Verdorbenheit zeige. Als Grenzzahlen für den Gehalt an einzelnen Bestandtheilen gelten folgende: Alkohol. Der Alkoholgehalt soll nicht unter 13 und nicht über 20 Volumprocent betragen. Extract. Das zuckerfreie Extract soll bei Tokayer und anderen sogenannten Ausbruchweinen nicht unter 4 g, bei braunem Malaga nicht unter 3 g, bei gelbem Malaga, Marsala und allen anderen Medicinalsüssweinen nicht unter 2 g pro 100 cc Wein betragen. Mineralstoffe. Deren Menge soll sich auf mindestens 0,2 g in 100 cc Wein belaufen. Essigsäure. Ein Medicinalsüsswein, welcher einen höheren Gehalt an flüchtigen Säuren als 0,2 g in 100 cc aufweist, ist als verdorben zu beanstanden. Kaliumsulfat. Medicinalsüssweine dürfen nicht mehr Sulfate enthalten, als 0,2 g Kaliumsulfat pro 100 cc Wein entsprechen. Schweflige Säure. Die Maximalgrenze für den zulässigen Gehalt von Medicinalsüssweinen an gesammter schwefliger Säure steht bei 0,002 g in 100 cc Wein (20 mg im Liter). Rohrzucker und die unvergährbaren Bestandtheile des Stärkezuckers seien nicht nachweisbar. Ein allfälliger Mehrgehalt an reducirendem Zucker nach der Inversion darf höchstens 1 % betragen. Nach der Vergährung sollen keine optisch activen Substanzen mehr vorhanden sein. Phosphorsäure. Der Phosphorsäuregehalt der Medicinalsüssweine im Allgemeinen soll nicht weniger als 0,02 g in 100 cc Wein, bei solchen von österreichisch-ungarischer Herkunft (Tokayer u. s. w.) nicht weniger als 0,04 g in 100 cc betragen.

A. Hilger [6]) betont mit Hinweis auf das Reichsgesetz in Betreff des Verkehres mit Wein die Nothwendigkeit der *Aenderung des Capitels „Vinum“ im Deutschen Arzneibuche.* Unabweisbar sei die Feststellung des Begriffes „Medicinalwein“, worunter nur jener Wein zu verstehen sei, welcher zur Herstellung officineller Präparate verwendet werden soll (Xeres, Marsala), auch selbstverständlich entsprechend charakterisirt werden wird. Ebenso wünschenswerth sei im Hinblick auf die ausgedehnte Verwendung der Süssweine eine entsprechende Charakteristik im Arzneibuche, während die sonstigen Weiss- und Rothweine keine Erwähnung mehr finden sollen.

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 257. 2) Pharm. Ztg. 1893, 354. 3) ebenda, 368. 4) Pharm. Ztg. 1893, 211. 5) Apoth. Ztg. 1893, 529; Pharm. Ztg. 1893, 778; Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1893, 477. 6) Pharm. Ztg. 1893, 586.

Die ständige Commission [1]) zur Bearbeitung des Deutschen Arzneibuches giebt dem Artikel „*Vinum*“ folgende Fassung:

Das durch Gährung aus dem Safte der Weintraube gewonnene, nicht verfälschte Getränk, deutschen oder ausländischen Ursprungs.

Die Untersuchung und Beurtheilung des Weines richtet sich nach den Bestimmungen des Gesetzes vom 20. April 1892, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, (Reichs-Gesetzbl. S. 597) und den dazu ergehenden Ausführungsvorschriften, jedoch unbeschadet der nachfolgenden besonderen Grundsätze.

Der Gehalt des Weines an Schwefelsäure darf in einem Liter Flüssigkeit nicht mehr betragen, als sich in 2 g Kaliumsulfat vorfindet.

Südweine (Xeres, Portwein, Madeira, Marsala u. s. w.) sollen in einem Liter Flüssigkeit nicht weniger als 140 und nicht mehr als 200 cc Weingeist enthalten.

St. Georger, Menescher, Oedenburger, Ruster, Tokayer Ausbruchweine sollen in einem Liter Flüssigkeit nach Abzug des Zuckers mindestens 45 g Extractstoffe, ferner mindestens 0,5 Phosphorsäure und 3,5 g Asche (Mineralbestandtheile) enthalten.

Sonstige Süssweine (Malaga etc.) sollen in einem Liter Flüssigkeit nach Abzug des Zuckers mindestens 40 g Extractstoffe, ferner mindestens 0,4 g Phosphorsäure und 2,5 g Asche (Mineralbestandtheile) enthalten.

Spirituosa.

Sehr umfassende Untersuchungen über die Zusammensetzung der Branntweine hat Karl Windisch [2]) ausgeführt. Da die Arbeit sich nicht gut im Auszuge wiedergeben lässt, muss auf das Original verwiesen werden.

Ueber *Cognac* theilt Lang [3]) Folgendes mit: Durch Ausschütteln des auf 35° verdünnten Cognacs mit Chloroform und Verdunsten des letzteren zeigt sich neben dem eigentlichen Bouquet immer deutlicher Fuselölgeruch. Cognac, durch Kohle filtrirt, giebt das Bouquet an letztere ab; dieses kann durch Ausziehen mit 95 %ig. Sprit, Ausschütteln mit Chloroform und Verdunsten des letzteren isolirt werden. Im Filtrat hingegen kann durch Ausschütteln mit Chloroform stets der Fuselöl an Geruch erkannt werden.

Ueber die *Darstellung von Cognac in Spanien* machte Alfr. Zweifel [4]) Angaben.

W. Fresenius und L. Medicus [5]) sprachen auf der 12. Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie über den *Zusatz von Zucker zu Cognac.* Es wird ausgeführt, dass Zucker in reinem Cognac nicht vorkommen kann, dagegen enthält derselbe etwa 0,2 % andere Substanzen, hauptsächlich Gerbstoffe, welche Fehling'sche Lösung reduciren. Erst wenn 0,5 % reducirende Substanz (namentlich nach der Inversion) gefunden werden, kann auf Zuckerzusatz geschlossen werden. Caramel wird am besten mit Paraldehyd und Phenylhydrazin nachgewiesen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass der Caramelzusatz in der Absicht gemacht wird, eine bessere Qualität vorzutäuschen,

1) Apoth. Ztg. 1893, No. 100. 2) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte VIII, 1893, 140, 257. 3) Chem. Ztg. 1893, 1544. 4) Compt. rend. 1893, 202; Chem. Ztg. 1893, 43. 5) Bericht d. Vers. 1893, 32.

trotzdem ist man kaum in der Lage, denselben zu beanstanden, weil dargelegt ist, dass wir unter Cognac nicht ein reines Weindestillat verstehen können. — Es wird hierauf eine Resolution angenommen, der zufolge der Verkauf versüssten Cognacs je nach den Verkaufsbedingungen zu erlauben sei. Als Grenze soll ein Reductionswerth von 0,8 % als Invertzucker berechnet angenommen werden.

Ueber eine *Verfälschung von Cognac-Oel durch 20 % Chloroform* berichten Schimmel u. Co.[1])

Ueber *Kornfuselöl* berichtete A. Hilger.[2]) Demselben war Gelegenheit gegeben, den unteren Absatz (sogen. Lutter) aus den Destillationsapparaten einer Nordhäuser Branntweinfabrik zu untersuchen. Derselbe stellte eine gelbe Flüssigkeit dar, die beim Abkühlen völlig erstarrte. Sie enthielt bis zu 35 % freie Palmitinsäure, ferner freie Stearinsäure und ausserdem in Form von Estern Pelargonsäure, Caprinsäure und hauptsächlich Palmitinsäure. Als Alkohole dieser Ester wurde der normale Nonylalkohol nachgewiesen und ausserdem ein fester, bei 210° (bei 15 mm Druck) siedender Alkohol, der bei der Oxydation mittels Ferricyankalium in alkalischer Lösung Palmitinsäure ergab, sich von Cetylalkohol jedoch wesentlich unterscheidet. (S. auch die Arbeit Windisch.)

Gutachten des Directors des Kaiserlichen Gesundheitsamtes betr. Bestimmung des Fuselöls in den zur Denaturirung gestellten Branntweinen.[3])

Bezüglich des *Färbens der Liqueure* wurde nach einem Referat von L. Medicus und W. Fresenius[4]) auf der 12. Versammlung bayer'scher Vertreter der angew. Chemie die folgende Resolution gefasst:

Färbung von Liqueuren und Spirituosen mit schädlichen, gifthaltigen Farbstoffen ist selbstverständlich zu beanstanden. Färbung mit unschädlichen Farbstoffen ist nicht zu beanstanden, wenn lediglich dem coloristischen, weder Wesen noch Werth des Liqueurs berührenden Geschmack des Publikums Rechnung getragen wird, dagegen zu beanstanden, wenn dadurch schlechter Waare der Anschein guter Waare gegeben werden soll, oder wenn die specielle Bezeichnung des Liqueurs, die Etiquette u. s. w. eine solche Färbung ausschliesst, resp. die Gegenwart ganz bestimmter Pflanzenfarbstoffe voraussetzen lässt.

P. Woltering[5]) vermeidet bei dem *Nachweis des Aldehyds* mittels ammoniakalischer Silberlösung die durch gleichzeitige Reductionswirkung anderer Bestandtheile mögliche Täuschung dadurch, dass er den Aldehyd aus dem Untersuchungsobject durch einen Luftstrom fortsaugt und diesen dann, damit beladen, durch die Silberlösung streichen lässt. Aceton, Amylalkohol, ätherische

---

1) Bericht 1893, October S. 12. 2) Vers. der bayer. Vertr. d. angew. Ch. 1893, 48. 3) Zeitschr. f. Spirit.-Ind. 1893, 277. 4) Ber. über die 12. Vers. bayer. Vertr. d. angew. Chem. 1893, 34. 5) Chem. Centralbl. 1892, II, 60.

Oele u. s. w. sind dabei ohne Einwirkung. Der Aldehyd ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 200000 nachweisbar. Auch das von Gayon vorgeschlagene Reagens: mit Schwefligsäure entfärbte Fuchsinlösung, empfiehlt Verf. zur quantitativ-colorimetrischen Bestimmung. Verf. glaubt, dass sich der Aldehyd schon bei der Gährung bildet und dass die Aldehydbildung überhaupt nicht auf Oxydation von Alkohol, sondern auf Reduction von Essigsäure oder höheren Fettsäuren beruht.

Als *Reagens auf Aldehyde und Ketone* empfiehlt B. v. Bitto [1]) das Nitroprussidnatrium, welches noch bei 0,0001 Gew.-Th. Acetaldehyd eine orangegelbe Färbung giebt. Für denselben Zweck empfiehlt B. weiter verschiedene aromatische Nitroverbindungen.

B. v. Bitto [2]) beschreibt eine Reaction, welche, wenn auch *nicht zum qualitativen Nachweise sehr geringer Mengen Alkohols geeignet, so doch den Nachweis grösserer Mengen und die Erkennung, sowie die Charakterisirung einwerthiger Alkohole* als solche ermöglichen dürfte. Man löst ca. 0,5 g Methylviolett in 1 Liter Wasser, fügt von dieser Lösung zu der zu prüfenden Flüssigkeit 1—2 cc nebst beiläufig $^1/_3$—1 cc einer Alkalipolysulfidlösung hinzu und schüttelt um. Ist ein einwerthiger Alkohol zugegen, so nimmt die Flüssigkeit eine kirschrothe bis violettrothe Färbung an, wobei jedoch die Flüssigkeit selbst ganz klar bleibt. Von der zu prüfenden Substanz sind mehrere Cubikcentimeter zu nehmen; bei längerem Stehen erleiden die entstehenden Färbungen Veränderungen. Bei Abwesenheit einwerthiger Alkohole nimmt die Flüssigkeit eine grünlich-blaue Mischfarbe an, aus welcher nach einiger Zeit röthlich violette Flocken ausfallen, während die Flüssigkeit selbst gelb wird. Methylalkohol, Aethylalkohol, normaler Propylalkohol und Isopropylalkohol geben kirschrothe Färbung; tertiärer Butylalkohol, Isobutylalkohol, Isobutylcarbinol und Allylalkohol geben violettrothe Färbung. Zwei und mehrwerthige Alkohole, ferner zu anderen Gruppen gehörige Verbindungen, wie Kohlehydrate, Säuren, aromatische Verbindungen, Phenole etc. geben die Reaction nicht.

Ueber die *schwedische Branntwein-Industrie* berichtete Ekstrand [3]).

Untersuchung von Rohspiritus und Sprit nach der Methode der schweizerischen Alkoholverwaltung [4]).

Fruchtsäfte. Sirupe.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung reiner Fruchtsäfte lieferte H. Krêmla. [5]) Die Fruchtsäfte wurden aus reifen Früchten selbst dargestellt. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt.

1) Ann. Chem. Pharm. 267, 372, u. 269, 377. 2) Chem. Ztg. 1893, 611. 3) Svensk kemisk tidskrift 1893, 108. 4) Zeitschr. f. Spiritusind. 1893, 310, 325. 5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenkunde 1893, 365.

Während die gewöhnlichen *Verfälschungen des Himbeersirups* durch Glykose, Theerfarbstoffe, Weinsäure leicht nachzuweisen sind, taucht nach Amthor und Zink [1]) in neuerer Zeit eine solche auf, deren Nachweis weniger einfach ist und darin besteht, dass der verwendete Himbeersaft bei Herstellung des Sirups beträchtlich mit Wasser verdünnt und die fehlende Farbe durch Malvenfarbstoff oder Kirschsaft wieder hergestellt wird. Ein Kriterium, ob eine Verdünnung mit Wasser stattgefunden hat, bietet der Säuregehalt. Auch der Aschen- und Phosphorsäuregehalt kommt in Betracht. Um in dieser Hinsicht Anhaltspuncte zu haben, untersuchten die Verfasser eine Reihe von echten Himbeersirupen, welche von Apothekern nach dem D. Arzneibuche hergestellt und unzweifelhaft echt waren. Das Verhältniss von Saft zu Zucker ist ungefähr = 7:13. Der beigefügten Tabelle entnehmen wir folgende Beispiele:

Säure als Weinsäure berechnet	0,63	bis	1,35	%
„ „ Aepfelsäure „	0,576	„	1,206	„
Asche	0,1516	„	0,4091	„
Phosphorsäure	0,007	„	0,0312	„

Eine in Wien untersuchte Probe *Himbeersaft* bestand aus Sirup, der mit Fruchtäther und Anilinroth versetzt war. *Himbeeräther* war eine stark alkoholische Lösung von Fuchsin und Fruchtäther [2]).

In dem Geschäftsbericht von H. Hänsel in Pirna wird mitgetheilt, dass die Firma auch *künstlichen Himbeersaft für die Brauselimonade-Bereitung* darstellt, welcher mit einem Präparat aus frischen Himbeeren aromatisirt und mit einem künstlichen Farbstoff gefärbt werde. Die Redaction der Pharm. Ztg. [3]) hatte daran die Bemerkung geknüpft, dass sie die Verwendung dieses künstlichen Saftes zu Brauselimonaden für strafbar halte. In einer weiteren Einsendung an die Pharm. Ztg. [3]) wird die Verwendung dieses Saftes vertheidigt. Danach ist der gewöhnliche Himbeersaft für die Bereitung von Brauselimonaden nicht geeignet; der künstliche Himbeersaft enthalte das Aroma der natürlichen Himbeere und das Nachfärben mit unschädlichen Farben geschehe nicht zum Zwecke der Täuschung. Die Verwendung künstlicher Essenzen (Fruchtäther) hält der Einsender bei der Herstellung von Himbeerlimonade für unstatthaft, dagegen erachtet er den Zusatz von Essenzen zu Limonaden aus Früchten mit geringem Aroma, wie Erdbeeren und Ananas, für zulässig. Im Anschluss hieran wird ein gerichtliches Gutachten von Erich Harnack mitgetheilt, welcher die Benutzung künstlicher Essenzen bei der Limonadenbereitung für unzulässig erklärt.

C. Amthor [4]) untersuchte 62 *Himbeersäfte*, von denen 37 *verfälscht* waren. Die Fälschungen bestanden in einer bedeuten-

---

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 130. 2) ebenda 27. 3) Pharm. Ztg. 1893, 655 u. 681. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 320.

den Verdünnung des Saftes mit Wasser, Auffärben mit Eosin, Fuchsin, Orseille, Malven, Zusatz von Weinsäure, Glykose und Bouquetstoffen.

Invertzuckergehalt der Fruchtsirupe [1]. In einem nach Vorschrift der Belgischen Pharmakopöe mit Rohrzucker hergestellten Citronensirupe war nach einem Jahre fast sämmtlicher Rohrzucker invertirt; der Sirup enthielt 64 % Invertzucker.

Zusammensetzung von Ebereschen-Extract und Marmelade [2].

	Extract	Marmelade
Wasser	33,50 %	35,50 %
Asche	0,75 „	0,35 „
Stickstoffsubstanz .	0,34 „	0,55 „
Aepfelsäure . . .	2,01 „	1,13 „
Rohrzucker . . .	3,00 „	31,00 „
Invertzucker . . .	5,10 „	24,40 „

Künstlicher Erdbeeräther [3] enthielt essigsaures, buttersaures, baldriansaures, benzoësaures Aethyl und Amyl, Alkohol, Catechu, Benzoëharz und war mit einem Pflanzenfarbstoff gefärbt.

H. Král [4] berichtet über ein weisses Pulver, welches zum *Bestreuen von Fruchtbonbons* Verwendung finden sollte, um das Zusammenkleben desselben zu verhindern, indem man das in einem Leinwandsäckchen verwahrte Pulver auf die Zuckerwaaren stäubt. Dasselbe erwies sich als an der Luft zerfallener Aetzkalk.

Eine *Verfälschung der Gummibonbons mit Gelatine,* sogar mit gewöhnlichem Tischlerleim, hat Scala [5] nachgewiesen. Zum Nachweis der Gelatine kann eine Tanninlösung dienen, welche ja bekanntlich Gummi nicht fällt.

Analysen von Glykosesirupen verschiedener Herkunft haben W. E. Stone und Cl. Dickson [6] veröffentlicht.

Conserven.

Das *Dörrgemüse in seiner volkswirthschaftlichen Bedeutung;* von E. Massute [7].

Verfahren zur Wiederherstellung oder Erzeugung der Grünfärbung von Vegetabilien, Conserven etc. durch blaue Farbstoffe. D. R. P. No. 70698 u. 70699 für W. Reuss.

Entgegen den Angaben Tschirch's, dass die zur Bildung phyllocyaninsauren Kupfers in den Conserven nöthige *Kupfermenge* unschädlich und ein Gehalt von 10 mg CuO auf 100 g Frischgewicht der Conserven zuzulassen sei, erklärt Kenwood die Ansicht, „dass Kupfer mit dem Cyanin der Erbsen eine Masse bilde, welche von den Verdauungsflüssigkeiten im Magen und Darm nicht aufgelöst werde", für unhaltbar. Zu Grunde liegt der betr. Mittheilung ein Vergiftungsfall, welcher in Glasgow

1) Pharm. Ztg. 1893, 731. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 377. 3) ebenda 377. 4) Chem. Ztg. 1893, 1566. 5) Selmi durch Pharm. Centralh. 1893, 318. 6) Chem. Ztg. 1893, Rep. 252. 7) Inaug.-Diss. Leipzig 1891; Auszug in Pharm. Centralh. 1893, 539. 8) Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1893, Heft 2.

grosses Aufsehen erregt hat. Die neuesten Untersuchungen von W. Opilvil und M'Lean Wilson, welche durch die widersprechenden Gutachten in einer Gerichtsverhandlung veranlasst waren, weisen jener Mittheilung zufolge entscheidend die Gefahr nach, die durch den Gebrauch von Kupfersalzen als Färbungsmittel entstehe.

Die von Mayrhofer in der X. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayrischer Chemiker angeregte Frage nach der Zulässigkeit eines *Gehalts der Gemüseconserven an Kupfer* wurde in der XI. Versammlung der genannten Vereinigung bekanntlich dahin entschieden, dass „auf Grund der bisherigen Erfahrungen ein Gehalt von 25 mg pro Kilo Conserve in hygienischer Hinsicht als unbedenklich zu bezeichnen ist." — Dagegen hat die spanische Sanitätscommission den Beschluss gefasst, den Zusatz von Kupfersalzen zu Nahrungsmitteln zu untersagen.

van Hamel-Boos [1]) fand in drei Conserven einen Gehalt von 26—63 mg metallischen Kupfers für 1 kg Gemüse.

Zinkhaltige Apfelschnitte. Will und Kayser [2]) fanden 0,3—2,5 % Zinksalze in Apfelschnitten.

R. Kayser [3]) machte eingehende Mittheilungen über die von ihm beobachteten Fälle von *Zinngehalt in den verschiedensten Conserven.* Er beobachtete zwischen 80 bis 100 mg Zinn pro Kilo Conserve; Fälle von Intoxicationen seien jedoch so gut wie nie vorgekommen. Die Menge des in Lösung gehenden Zinns ist abhängig von der Natur der Conserven und der Dauer der Einwirkung. Weinsäurehaltige Säfte u. s. w. greifen die Weissblechumhüllungen am stärksten an, Apfelsäure weniger, Essigsäure und Kochsalzlösungen nehmen nur minimale Zinnmengen auf. Als Schutzmittel gegen die Aufnahme von Metall aus den Emballagen haben sich Lacküberzüge derselben gut bewährt, es seien jedoch hierüber noch nicht genügende Erfahrungen vorhanden.

Metallgehalt von Conserven. In 1 Kilo saftiger Conserve fand F. Adam [4]) folgende Mengen Metalle in mg:

	Zinn	Kupfer	Blei
Grüne Erbsen . . .	53	Spuren	—
Jardinières	119	„	—
Grüne Erbsen . . .	31	„	—
„ „ . . .	71	„	—
Geschnittene Fisolen	110	—	—
Tomaten	68	66	56
Grüne Erbsen . . .	Spuren	—	Spuren
Fisolen	176	—	28
Grüne Erbsen . . .	Spuren	—	Spuren
Fisolen	117	106	—
Grüne Erbsen . . .	36	—	—
Artischoken	65	—	12

1) Revue intern. des falsif. 1893, Febr. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 103. 3) 12. Vers. d. bayer. Vertreter der angew. Chemie 1893, 16. 4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 277.

	Zinn	Kupfer	Blei
Ausgelöste Fisolen .	160	Spuren	—
Schnittbohnen . . .	190	„	—
Grüne Erbsen . . .	78	—	—
„ „ . . .	58	35	—
Zugehörige Flüssigkeit	58	Spuren	—
Spargel-Fisolen . .	163	„	—

Nach R. Sendtner [1]) enthalten *Gemüseconserven* nicht selten erhebliche Mengen *schwefliger Säure.*

Untersuchung verschiedener Conserven [2]). In Essig eingelegte Feigen und Pflaumen zeigten geringeren, in Essig eingelegte Mandeln einen höheren Kupfergehalt, letztere ausserdem Salicylsäure. Von 106 untersuchten in Essig conservirten Gemüsen (Bohnen, Spargel, Gurken, Mixed Pickles, Champignons und gemischte Gemüse) waren 33 kupferhaltig; der Kupfergehalt schwankte zwischen 5 und 15 mg metallischen Kupfers in 100 g der feuchten Conserven. Drei Spargelproben und eine Probe grüner Erbsen waren zinnhaltig; in 40 g Erbsen waren 3,4 mg, in 50 cc Spargelbrühe 6 mg Zinn.

Wasser.

Anwendung von Natriumsuperoxyd zur Wasseranalyse. S. Rideal und H. T. Bult [3]) haben die Beobachtung gemacht, dass Wasser mit Natriumsuperoxyd behandelt, weniger Albuminoïdstickstoff abgiebt, als bei der Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung, dass durch nachfolgende Behandlung mit dieser aber der Rest des bei directer Behandlung mit Permanganatlösung erhaltenen Albuminoïdstickstoffs erhalten wird. Verf. vermuthen, dass der durch Natriumsuperoxyd oxydirte Körper anderer Natur sein möchte, als der durch alkalische Permanganatlösung oxydirte, und fordern zu weiteren Versuchen auf.

Die *Bestimmung des freien sowie des „Albuminoïd"-Ammoniaks im Trinkwasser* ist nach M. Mansfeld [4]) für die Beurtheilung desselben wesentlich. Verf. stellt folgende allgemeine Schlüsse auf: Tiefbrunnenwasser, welches eine sehr vollkommene natürliche Reinigung erfahren hat, ist oft so rein, dass nicht einmal 0,01 mg Albuminoïd-Ammoniak pro Liter nachweisbar ist. Filtrirtes See- oder Flusswasser enthält 0,05 bis 0,1 mg. Sobald der Gehalt 0,1 mg übersteigt, ist die Filtration als ungenügend zu betrachten. Schlechtes Brunnenwasser enthält 0,15 bis 0,8 mg Albuminoïd-Ammoniak, Kanalwasser 0,9 mg und auch mehr im Liter. — Was den Gehalt an freiem Ammoniak betrifft, so ist bei Gegenwart von mehr als 0,08 mg anzunehmen, dass dasselbe von kürzlich in die Erde gelangtem Harn herstammt, insbesondere wenn gleichzeitig der Gehalt an Chloriden ein bedeutsamer ist. Viel Albuminoïd-Ammoniak, wenig freies Ammoniak und fast gänzliche Ab-

1) Arch. Hyg. 1893, 429. 2) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 44. 3) Chem. News 68, 190. 4) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-V. 1893, No. 34.

wesenheit von Chloriden deuten auf vegetabilische Verunreinigungen des Wassers hin. Auch derartiges Wasser ist der Gesundheit höchst unzuträglich.

Apparat zur Bestimmung des freien und des Albuminoïd-Ammoniaks bei der Wasseranalyse; von A. H. Gill [1]).

Nach L. de Koninck [2]) verhindert Alkohol die *Reaction des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens,* nicht aber die mit Quecksilberchlorid.

B. Neumann [3]) erwidert de Koninck, dass er selbst bei Gegenwart von 50 % Alkohol noch Spuren von Ammoniak nachzuweisen im Stande war.

C. Jalowetz [4]) führte mit einer Reihe von Wässern *Chlorbestimmungen* nach der gewichtsanalytischen Methode aus, und verglich die erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen, welche bei Anwendung der Titrirmethoden von Volhard und von Mohr gewonnen wurden. Im ersteren Falle wurde stets zu wenig, 58—90 % der wirklich vorhandenen Chlormenge, im letzteren stets zu viel, einmal sogar das fünffache der durch Gewichtsanalyse ermittelten Chlormenge gefunden. Das aus diesen Angaben abzuleitende Urtheil stimmt mit demjenigen etwa überein, welches sich für Tiemann bei der Controlle obiger Methoden mittels verdünnter Kochsalzlösungen ergab. Da im Trinkwasser oder im Brunnenwasser nicht mehr als 20—30 mg Chlor in 1 Liter vorhanden sein sollen, so erscheint es als unerlässlich, dass die Chlorbestimmungen in solchen Wässern nur auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt werden.

T. Fairley [5]) fand, dass bei der directen *titrimetrischen Bestimmung des Chlors nach Mohr* durch das Vorhandensein von löslichen Alkalisilicaten zu hohe Resultate entstehen, dass man aber in solchem Falle richtigere Resultate erhält, wenn man das Wasser auf $^1/_{10}$ seines Volumens eindampft.

Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf colorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zwecke; von F. Gerhard [6]). Die Ausführung ist folgende: Man bereitet sich 1. eine Lösung von 1 Theil Natriumpyrophosphat in 20 Theilen Wasser, 2. eine Lösung von 1 Th. Tannin in 20 Th. schwachem Spiritus und 3. eine Lösung von 0,898 g Eisenalaun und 2,5 g krystall. Natriumpyrophosphat in 1 Liter. Zur Bestimmung setzt man zu 100 cc klaren Wassers 20 cc der Lösung 1 und dann noch 5 Tropfen Tanninlösung, worauf nach wenigen Secunden constante Färbung eingetreten ist. Diese wird mit der in reinem Wasser auf gleiche Weise unter Zusatz einer gewissen Menge der Eisenlösung 3 entstehenden Färbung verglichen. Wenn sich im Wasser Eisen schon abgesetzt hatte, so erhitzt man 150 cc desselben mit 1 g Oxalsäure, setzt ein Körnchen citronensaures Ka-

1) Journ. anal. Ch. VI, 669. 2) Zeitschr. f. anal. Ch. 1893, 188. 3) Chem. Ztg. 1893, 880. 4) Durch Apoth. Ztg. 1893, 143. 5) Analyst XVIII, 222. 6) Arch. Pharm. 1892, 710.

lium hinzu und neutralisirt mit reinem Calciumcarbonat. Die klar filtrirte Flüssigkeit enthält das Eisen in Lösung. — Als Vergleichsflüssigkeit verwendet man am besten eine Flüssigkeit, die man erhält durch Vermischung von 100 cc Wasser mit 20 cc Natriumpyrophosphatlösung, 5 Tropfen Tanninlösung und 1 cc der obigen Eisenlösung. Die Flüssigkeit enthält 0,1 mg Fe, entspricht also 1 mg Fe im Liter.

Ueber die *Bestimmung von im Wasser gelöstem Sauerstoff;* von Ch. M. von Deventer und B. U. Jürgens [1]). Wenn aus einer Jodkaliumlösung durch salpetrige Säure Jod freigemacht wird, so wird die salpetrige Säure gleichzeitig zu NO reducirt. Enthält das Wasser freien O, so wird NO zu NO_2 oder N_2O_3 oxydirt und dieses macht wieder Jod frei. Wird diese Reaction zur Bestimmung des O im Wasser angewendet, so muss der Luftsauerstoff ausgeschlossen werden, was durch Ueberschichten mit Petroleum geschehen kann. Das Jod wird mit Hyposulfit titrirt, wobei die Menge desselben der Menge des angewendeten Nitrits (aus dem die salpetrige Säure durch Schwefelsäure freigemacht wird) plus dem im Wasser gelösten Sauerstoff entspricht. Nach der Titration fügt man gleich noch einmal die gleiche Menge Nitrit hinzu und titrirt wieder das ausgeschiedene Jod. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergiebt dann die Menge des gelösten Sauerstoffs. Die Genauigkeit der Methode ist genügend.

Zur *Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes* lässt G. Romijn [2]) in einer geschlossenen Pipette unter Abschluss der Luft durch das zu untersuchende Wasser resp. durch den in demselben gelösten Sauerstoff eine bestimmte Menge Natriumhydrosulfit in Bisulfit ($NaHSO_3$) umwandeln, fügt dann überschüssige Jodlösung zu, um Bisulfit und nicht oxydirtes Hydrosulfit zu oxydiren und titrirt das überschüssige Jod mit Natriumhyposulfit.

Eine *Modification der Schützenberger'schen Methode zur Bestimmung gelösten Sauerstoffs* veröffentlicht A. H. Gill [3]). Der vom Verf. angewendete Apparat gleicht dem von Roscoe und Lund; den Indigo behandelt er mit 90 %igem Alkohol, um ihn von Indigorubin zu befreien, weil dieses die Endreaction stört.

Ch. M. v. Deventer und B. H. Jürgens [4]) haben die *Schäffer'sche Nitritreaction* — fügt man zu einer sehr verdünnten Kaliumnitritlösung einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung und etwas Essigsäure, so färbt sich diese Flüssigkeit intensiv gelb — auf ihre Brauchbarkeit zur *Untersuchung des Trinkwassers auf salpetrige Säure* geprüft und gefunden, dass die Schäffer'sche Reaction an Empfindlichkeit der Jodkalium-Amylumreaction nicht nachsteht. Dabei giebt sie in geringerem Grade Anlass zur falschen Beurtheilung der Erscheinungen, indem sie weit weniger beeinflusst wird von Wasserstoffsuperoxyd und von

1) Maandbl. naturw. XVIII, 72; durch Chem. Centralbl. 1893, II, 546. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1893, 225. 3) Journ. anal. Chemie VI, 601. 4) Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 932.

gelöster und atmosphärischer Luft. Das Arbeiten mit grossen Mengen Wasser bei sorgfältiger Luftabsperrung ist sehr zu empfehlen. Auch soll man nie unterlassen, Controllversuche mit reinem Wasser anzustellen. Anscheinend wird die Schäffer'sche Reaction auch von organischen Substanzen nicht so sehr getrübt, wie die Jodkaliumamylumreaction.

P. Soltsien[1]) berichtet, dass die von ihm im Jahre 1890 angegebene *Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure*, welche sich darauf gründet, dass die Sulfate, in neutraler Lösung befindlich, nach Zusatz von überschüssiger Chlorbaryumlösung bestimmten Gehaltes durch Zurücktitriren mit Kaliumchromat maassanalytisch bestimmt werden können, wenn auf erwärmte Hämatoxylinlösung als Indicator getüpfelt wird, — sich auch mit hinreichender Genauigkeit bei der Untersuchung des Wassers auf Schwefelsäure verwenden lässt. Es wird zu dem Zweck von dem zu untersuchenden Wasser ein je nach Gehalt desselben an Schwefelsäure zu wählendes Quantum mittels Salzsäure oder auch Schwefelsäure von genau bestimmtem Gehalt unter Anwendung von Methylorange als Indicator neutralisirt (das Wasser darf auf keinen Fall mineralsauer werden, sondern eher eine leichte Spur unzerlegtes Carbonat enthalten). Das gesättigte Wasser wird sodann erhitzt, mit überschüssiger Chlorbaryumlösung von bestimmtem Gehalt versetzt und mit einer Chromatlösung titrirt, von der etwa 2 cc entsprechen 1 cc der Chlorbaryumlösung, unter Anwendung einer frisch bereiteten, nicht zu concentrirten Hämatoxylinlösung. Statt der Salzsäure zur Sättigung Schwefelsäure anzuwenden, deren Menge bei der Berechnung in Abzug gebracht wird, empfiehlt sich deshalb, weil bei grösseren Sulfatmengen der etwaige analytische Fehler verhältnissmässig kleiner wird. — Farnsteiner (Chem. Ztg. 1892, No. 12) suchte diese Methode dadurch zu verbessern, dass er von dem Chromatniederschlage abfiltrirte und in dem Filtrate — genau in derselben Weise, wie das von J. K.[2]) vorgeschlagen wird — mittels Salzsäure, Jodkalium und Thiosulfat den Chromatüberschuss bestimmte; Soltsien hat aber diesen auch von Baumann eingeschlagenen Weg nicht weiter verfolgt, weil ihm das Filtriren (und für genauere Bestimmungen erforderliche Auswaschen) des Chromatniederschlages zu umständlich erschien. Schwefelsaures Baryum lässt sich bei Anwendung der bekannten Vorsichtsmaassregeln verhältnissmässig schnell und unter Erzielung klarer Filtrate filtriren, wozu Verf. noch das wohl weniger bekannte Hülfsmittel angiebt, dass man zu dem zu filtrirenden Gemisch zunächst ein wenig gelöste Benzoësäure setzt, die das heisse Waschwasser später rasch wieder entfernt.

Wie J. K.[3]) mittheilt, lässt sich bei seinem Verfahren die Schwierigkeit des Auswaschens des Chromatniederschlages dadurch

1) Pharm. Ztg. 1893, 86 u. 251. 2) ebenda 1893, 80. 3) ebenda 1893, 229.

umgehen, dass man die Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150,5 g bringt und dann 100 g des Filtrates = $^2/_3$ zur Bestimmung verwendet.

Ein Trinkwasser hatte viel Chlor und organische Substanz, dagegen nur Spuren von Ammoniak. Da das Wasser einem städtischen Brunnen entstammte, so vermuthete H. Wefers-Bettink[1]), dass *Verunreinigung durch Fäkalien oder Urin* vorliege, was die Griess'sche Reaction mit Para-Diazobenzolsulfosäure bestätigte. Später wurde festgestellt, dass der Brunnen in der Nähe eines Pferdestalles lag. Zur Darstellung des Reagens giebt Verf. folgende Vorschrift: 75 g Anilin werden mit 225 g Nordhäuser-Schwefelsäure gemischt und 3—4 Stunden im Oelbade bei 180 bis 190° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe mit Natriumhydroxyd keine Abscheidung von Anilin mehr giebt. Die noch warme Flüssigkeit giesst man nun in das dreifache Volum Wasser, worauf sich die entstandene Sulfanilinsäure als mehr oder minder grauer Körper abscheidet, den man mit durch Natronlauge alkalisirtem Wasser und gereinigter Thierkohle digerirt. Man kocht darauf, und filtrirt heiss, worauf sich nach dem Erkalten die Sulfanilinsäure in krystallinischem Zustande abscheidet. Die Krystalle werden von Neuem in kochendem verdünnten Alkali aufgelöst und in verdünnte Schwefelsäure gegossen, woraus nach dem Abkühlen die Sulfanilinsäure mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. Hiervon werden bei 90° 20 g in 8%iger Natronlauge aufgelöst, und soviel Wasser (circa 100 cc) zugefügt, dass sich bei Abkühlung auf 50° keine Krystalle von sulfanilinsaurem Natrium abscheiden. Zu dieser Lösung giebt man $7^1/_2$ g Natriumnitrit und giesst das Gemisch in 200 cc 50%ige Schwefelsäure. Nach einigen Minuten krystallisirt die Paradiazobenzolsulfosäure aus, welche gewaschen und bei 60° in Wasser gelöst wird, aus welchem sie sich beim Erkalten als krystallinisches, schwach röthlich gefärbtes Pulver abscheidet, welches sich in kaltem Wasser schwer, in Wasser von 60° wie in verdünnter Natronlauge leicht löst und beim Reiben explodirt. Von diesem Reagens werden 10 mg in einigen cc Natronlauge von 15 % und 8 cc Wasser aufgelöst; zu 50 cc des zu untersuchenden Wassers giebt man 1 cc der Lösung. Wasser mit Urin wird dadurch sofort gelb gefärbt. — Verf. hat untersucht, welche Stoffe im Urin wohl eigentlich die Reaction hervorrufen möchten. Von allen meist bekannten Stoffen des Urins gab keiner, auch nicht Skatol, eine stärkere Reaction mit dem Reagens, dagegen wird die Reaction hervorgerufen durch Phenole (Ehrlich'sche Reaction), Traubenzucker in stark alkalischer Lösung, Eiweissstoffe und Peptone. Phenole kommen im menschlichen Harn nur in geringen Spuren, im Harn pflanzenfressender Thiere aber in grösserer Menge vor, weshalb auch schon Griess fand, dass Pferdeharn die Reaction in viel stärkerer Verdünnung giebt,

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1893, 195.

als Menschenharn. Verf. verwirft jedes Wasser, welches die genannte Reaction giebt, als durch Auswürfe verunreinigt.

J. Polak[1]) beanstandete auf Grund der vorstehenden Mittheilungen einige Wässer als verunreinigt, machte aber schlechte Erfahrungen. In dem einen Falle war das beanstandete Wasser Leitungswasser aus einem Badehotel; das Wasser war durch getheerte Leitungsröhren in das Hotel geleitet, wobei es aus dem Theere Phenol und Cresol aufnahm und deshalb die Reaction gab. In einem zweiten Falle befand sich in der Nähe, wenn auch in grösserem Abstande, eine Anilinfärberei, deren Waschwasser wohl durch den Boden nach dem Brunnen gelangt sein mussten. Verf. warnt deshalb davor, das Eintreten der Ehrlich'schen Reaction unter allen Umständen und in allen Fällen mit dem Vorhandensein von Fäkalstoffen in Zusammenhang zu bringen.

Saprol wird von H. Nördlinger[2]) als „ein *Mittel zur rechtzeitigen Entdeckung drohender Gesundheitsschädigungen“ durch das Brunnenwasser bezeichnet,* indem — die Desinfection der Abtrittsgruben mit Saprol (oder einem anderen Cresolpräparate) vorausgesetzt — das Wasser des eventuell naheliegenden Brunnens einen Cresolgeschmack aufweist, wenn der Grubeninhalt in den Brunnen gelangen kann. Der Cresolgeschmack soll also hier als Indicator auf die Verunreinigung des Brunnens durch Fäkalien dienen; für kurze Entfernungen zwischen Grube und Brunnen kann es wohl zutreffen, dass das Wasser nach Cresolen schmeckt, für grössere Entfernungen aber dürfte es zweifelhaft erscheinen.

Starting[3]) tritt für die Brauchbarkeit der von ihm angegebenen, von Schlosser (s. Jahresber. 1892) abfällig beurtheilten Methode der *Härtebestimmung* ein. Nach ihm von E. Schmidt gewordenen Mittheilungen gestalten sich die Ergebnisse gleichmässiger, wenn man, entsprechend der Methode von Wilson, zuvor zu 20 cc des zu prüfenden Wassers 2 cc einer kalt gesättigten Kaliumcarbonatlösung zufügt, und dann rasch den Seifenspiritus bis zur bleibenden Schaumbildung zutröpfelt. Natürlich ist dann auch die als Probeflüssigkeit benutzte Chlorcalcium- oder Bittersalzlösung unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Seifenspiritus zu normiren.

Zur *Wasseruntersuchung* lieferte Oscar Schwonder[4]) folgenden Beitrag: Ein Brunnenwasser, das Darmkatarrh bei Vieh verursacht haben sollte, enthielt beträchtliche Mengen Ammoniak und salpetrige Säure, dagegen wenig organische Substanzen und Chlor. Bei genauerer Nachforschung stellte sich heraus, dass der Besitzer des Brunnens, in dem Glauben, das Wasser zu verbessern, Eisenstücke in den Brunnen geworfen hatte. Vermuthlich hatte das Eisen Salpetersäure zu Ammoniak und salpetriger Säure reducirt.

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1893, 321. 2) Pharm. Centralh. 1893, 339. 3) Apoth. Ztg. 1893, 11. — Im Jahresber. 1892 muss es auf Zeile 12 des Referats heissen 20 statt „2,0“. 4) Apoth. Ztg. 1893, 63

Ueber *Verwendung der Bleiröhren für Wasserleitungszwecke;* von M. T. Lecco[1]). Verf. verfährt zum *Nachweis des Bleies* wie folgt: 1 Liter Wasser wird mit 5 cc Eisessig angesäuert, auf 100 cc eingedampft, filtrirt und mit 1—2 Tropfen verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (1 Th. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Schwefelwasserstoffwassers mit 2 Th. dest. Wasser) versetzt. Bei gleichzeitigem Eisengehalt des Wassers wird wohl ein Theil desselben beim Eindampfen des essigsauren Wassers ausgeschieden; ein anderer Theil bleibt aber in Lösung und dieser vermehrt die Menge des Bleies. Es muss daher ein weiteres Liter desselben, aber bleifreien Wassers in derselben Weise behandelt und zuletzt soviel einer festgestellten Bleilösung zugesetzt werden, bis die Wirkungen gleich sind. Nach dem Verf. lässt sich auf diese Weise noch 0,05 mg Blei im Liter nachweisen.

Beitrag zur Frage der Bleiaufnahme durch Quellwasser; von B. Proskauer[2]). Das Grundwasser der Stadt Kalau ist sehr weich (2,1 deutsche Härtegrade), enthält viel Kohlensäure und kann auch auf dem Wege zu den Auslässen Luft aufnehmen. Kaum zwei Monate nach Inbetriebsetzung des Wasserwerkes traten in der Stadt Blei-Intoxicationen auf. Das Wasser hatte Blei aufgenommen, wenn es längere Zeit (über Nacht) in der Röhrenleitung stand, an manchen Stellen über 10 mg im Liter.

Bacteriologische Wasseruntersuchung; von R. Koch[3]).

Ueber den *gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der Bacteriologie des Wassers;* von P. F. Frankland und M. Ward[4]).

Erhebungen bei Entnahme von Wasserproben für chemische und bacteriologische Zwecke[5]).

Ueber eine *neue Methode zur bacteriologischen Untersuchung von Wasser;* von A. B. Griffiths[6]).

Ueber *Zwecke und Methode der bacteriologischen Wasseruntersuchung;* von Migula[7]).

Neuer Apparat zur Entnahme von Wasserproben; von A. Sclavo[8]).

Ueber die *Entnahme von Wasserproben behufs bacteriologischer Untersuchung bei den Sandfiltern älterer Construction;* von A. Reinsch[9]).

Die *bacteriologische Prüfung des Wassers;* von Ch. E. Cassal[10]).

Methode der bacteriologischen Untersuchung des Wassers; von G. P. Drossbach[11]).

Ueber *einige zum Zwecke der Artcharakterisirung anzuwendende bacteriologische Untersuchungsmethoden nebst Beschreibung von zwei neuen aus Rheinwasser isolirten Bacterien;* von Robert Burri[12]).

Zur *Frage über die vergleichende Bedeutung verschiedener Methoden, die Brauchbarkeit des Wassers zu bestimmen;* von G. W. Chlopin[13]).

---

1) Chem. Ztg. 1893, 1431. 2) Zeitschr. f. Hyg., Infect. XIV, 292. 3) ebenda 319. 4) Chem. Centralbl. 1893, 46. 5) Das österreichische Sanitätswesen 1893; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 395. 6) Chem. News. 67, 234; durch Chem. Centrlbl. 1893, II, 64. 7) durch Journ. Gas. Wasser. 1893, 404; d. Chem. Ztg. 1893, 937. 8) durch Chem. Centrlbl. 1893, II, 143. 9) Centrlbl. Bakt. Paras. 1893, XIV, 278. 10) Chem. News 68, 207; Chem. Centralbl. 1893, II, 1007. 11) Chem. Ztg. 1893, 1483; Apoth. Ztg. 1893, 518. 12) Arch. f. Hyg. 1893, XIX, 1. 13) Wratsch 1893, 328; Referat in Apoth. Ztg. 1893, 364.

Ueber die *Bedeutung der Oxydation, des Coëfficienten der Sauerstoffveränderung und der Bacterienzahl für die sanitäre Abschätzung des Wassers;* von P. Siedler[1]). Die Factoren: Oxydation durch $KMnO_4$, Sauerstoffgehalt und Bacterienzahl stehen, wie die vorstehende Arbeit von Chlopin ergeben hat, im Allgemeinen in keinem Zusammenhang, nur bei einem Quellwasser gaben alle drei übereinstimmende Werthe. Während es an Beziehungen zwischen Bacterienzahl und $KMnO_4$-Verbrauch fehlt, gehen letzterer und Sauerstoffgehalt häufig parallel. Die absolute Menge des Sauerstoffs in Wasser kann als Werthmesser für dieses nicht verwendet werden, da dasselbe im Winter mehr Sauerstoff enthält als im Sommer. Ebenso ist die Zahl der Bacterien als Werthmesser für den hygienischen Werth des Wassers unbrauchbar, während der $KMnO_4$-Verbrauch und die übrigen chemischen Verfahren nach wie vor bei der Wasseruntersuchung zu bevorzugen sein werden.

Ueber die *allgemeinen Beziehungen der Chemie zur Bacteriologie;* von Becker[2]). Verfasser hat eine grosse Zahl Wasseruntersuchungen, namentlich solcher von Brunnen Frankfurts ausgeführt und bei der bacteriologischen Untersuchung speciell auf die Arten der Bacterien sein Augenmerk gerichtet und dieselben besonders dahin untersucht, ob sie stinkende Eiweissgährung verursachen oder nicht. Die Prüfung, ob die betreffenden Bacterien Ammoniak bilden, wurde mittelst einer verdünnten Fleischwasserpeptonbouillon und die Prüfung auf Bildung von salpetriger Säure mit einer ebensolchen unter Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak ausgeführt. Diejenigen Culturen, bei denen starke Ammoniakreaction wahrgenommen wurde, gaben meistens keine oder nur schwache Reaction auf salpetrige Säure und umgekehrt.

Bericht der Commission für Wasserstatistik des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern[3]).

Beitrag zur Kenntniss der Entwickelung von Bacterien in verschiedenen Wässern; von A. Schwalm[4]).

Ueber *einige in Wasser vorkommende Pigmentbacterien;* von O. Voges[5]).

Bacterienfunde im Leipziger Fluss- und Teichwasser und Roheis; von G. Marpmann[6]).

Ueber einen *neuen bacterienähnlichen Organismus des Süsswassers;* von W. Schewiakoff[7]).

Ueber einen *neuen Wasser-Vibrio, der die Nitroso-Indolreaction liefert;* von M. Neisser[8]).

Untersuchungen über den Bacteriengehalt des Badewassers; von M. Edel[9]).

First report to the water research comittee of the Royal Society, on the present state of our knowledge concerning the bacteriology of water etc.; von Percy Frankland und Marshall Ward[10]). Der Bericht giebt eine Uebersicht über die bis jetzt im Wasser aufgefundenen Bacterienarten.

---

1) Apoth. Ztg. 1893, 364. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 423 3) Journ. Gas. Wasser. 1893, XXXVI, 628. 4) ebenda 570. 5) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, XIV, 301. 6) Ber. d. pharm Ges. 1893, 174. 7) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, XIV, 151 8) Arch. f. Hyg. 1893, XIX, 194. 9) ebenda 225. 10) Proceed. of the Roy. Soc. Vol. LI, p. 183; durch Centralbl. Bact. Paras. 1893, XIV, 68

sowie zum Schluss eine Zusammenstellung der Versuche über die Lebensfähigkeit der bekannteren Infectionserreger im Wasser verschiedener Art.

Contribution à l'étude bactériologique des eaux; von J. Rossi[1]).

Etudes bactériologiques sur les eaux de boisson: von E. Malvoz[2]).

Het Trinkwater en de pathogene bacterien; von A. J. C. Snijders[3]).

Microorganismi delle aeque dell' espedale secondario di Portovenere; von L. T. Cipollone[4]).

Recherches bactériologiques sur les eaux d'alimentation de la ville de Toulon; von F. Concil[5]).

Ueber das *Vorkommen virulenter Streptococcen (Streptococcus longus) in Trinkwasser;* von Landmann[6]).

Ueber das *Verhalten einiger pathogener Mikroorganismen im Wasser;* von N. Bobrow[7]).

Ueber den *Einfluss des Gewitterregens auf die Anzahl der Keime in abgeschlossenen Gewässern;* von Th. Seemann[8]).

Gordius aquaticus im Trinkwasser; von G. Morpurgo[9]).

Ueber eine *neue, im Brunnenwasser gefundene Vibrionenart;* von E. Weibel[10]).

Ueber *einen dem Cholerabacillus ähnlichen Pilz;* von Fokker[11]).

Ueber *zwei neue Arten von Spirillen im Wasser;* von O. Bujwid[12]).

Ueber das *Vorkommen Gährung erregender Spaltpilze im Trinkwasser und ihre Bedeutung für die hygienische Beurtheilung desselben;* von Schardinger[13]).

Ueber den *Einfluss stark salzhaltigen Elbwassers auf die Entwicklung der Cholerabacillen;* von Aufrecht[14]).

Die *Cholera in Altona;* von Wallichs[15]).

Zum *Nachweis von Cholerabacterien im Wasser;* von Loeffler[16]).

Zum *raschen Nachweis der Cholerabacillen in Wasser und in Fäces;* von Schill[17]).

Ueber die *Dauer der Lebensfähigkeit und die Methoden des Nachweises von Cholerabacterien im Kanal-, Fluss- und Trinkwasser;* von A. Stutzer und R. Burri[18]).

Ueber den *Nachweis weniger Choleraheime in grösseren Mengen Trinkwassers;* von Arens[19]).

Wasserfiltration und Cholera; von R. Koch[20]).

Ein dem *Choleravibrio ähnlicher Kommabacillus;* von F. Kiessling[21]).

Vibrio danubicus; von A. Heider[22]). Dem Koch'schen Choleravibrio sehr ähnlich.

Dem *Kommabacillus ähnliche Bacterien im Flusswasser;* von J. M. Finkelstein[23]).

---

1) durch Centralbl. Bact. Paras. 1893, XIV, 69. 2) Mémoires Soc. d'hyg. etc. de Liège, 1892; durch Centralbl. Bakt. Paras. 1893, XIV, 69. 3) Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1893, 709. 4) Giorn. med. 1893, 492. 5) Ann. d'hyg. publ. 1893, 527. 6) Deutsch. med. Wochenschr. 1893, 700; Apoth. Ztg. 1893, 488. 7) Diss. Jurjew (Dorpat) 1893. 8) Ber. d. pharm. Ges. 1893, 214; Apoth. Ztg. 1893, 506. 9) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 353. 10) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, 117. 11) ebenda 440. 12) ebenda 120. 13) Wien. klin. Wochenschr. 1892, No. 28 u. 29; Chem. Centralbl. 1893, I, 218. 14) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, 353. 15) ebenda 793. 16) ebenda 380. 17) ebenda 750. 18) Centralbl. f. allg. Ges.-Pfl. 1893. Separatabdruck. 19) Münch. med. Wochenschr. 1893, No. 10; Apoth. Ztg. 1893, 454. 20) Zeitschr. f. Hyg., Infect. XIV, 393; Referat in Apoth. Ztg. 1893, 341. Pharm. Ztg. 1893, 458. 21) Arb. d. Kais. Gesundheitsamts 1893, VIII, 430. 22) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, XIV, 341. 23) Wratsch 1893, 629.

Ueber den *Einfluss der Wasserbacterien auf den Cholerabacillus bei der Gelatineplattencultur*; von H. Rehsteiner[1]).

Ueber die *Cholera von 1892 in Hamburg und über Schutzmaassregeln*; von M. v. Pettenkofer[2]).

Die *Cholera in Deutschland während des Winters 1892 bis 1893*; von R. Koch[3]).

Wasserversorgung und Bodenreinheit im Verhältnisse ihres Einflusses auf die Hamburger Choleraepidemie 1892; von Krebs[4]).

Mittheilung über das Vorkommen des Kommabacillus in den Gewässern; von A. Mendoza[5]).

Ueber das *Abtödten von Cholerabacillen im Wasser*; von A. H. Nijland[6]).

Ueber das *Tödten von Cholerabacillen im Wasser*; von J. Forster[7]).

Zur *bacteriologischen Diagnose der asiatischen Cholera*; von A. Maassen[8]).

Ueber *zwei neue im Wasser gefundene Kommabacillenarten*; von Bonhoff[9]).

Die *Vernichtung von Cholerabacterien in Wasserleitungen* gelingt nach A. Stutzer[10]) durch Zusatz von Schwefelsäure (2 pro mille) vollkommen.

Das *Budapester Donauwasser und die Cholera im Jahre 1892*; von M. Balló[11]).

Il movimento del tifo ni Catania del 1866—1886 ni rapporto ad alcuni fattoni fisici e alle crudizioni sanitarie della citta; von G. di Mattei[12]).

Ueber die *angebliche Erzeugung von Typhus durch Rieselwasser*; von Virchow[13]).

Zur *Erforschung der Typhusätiologie*; von Pfuhl[14]).

Die *Typhusepidemie in Ottweiler im Winter 1891/92. Ein Beitrag zur Aetiologie des Abdominaltyphus*; von Kimpen[15]).

Ueber die *Bedeutung der Rheinvegetation für die Selbstreinigung des Rheins*; von H. Schenk[16]).

Untersuchungen über den Bacteriengehalt des Rheinwassers oberhalb und unterhalb der Stadt Köln; von A. Stutzer und O. Knoblauch[17]).

Bemerkungen zur Frage der Flussverunreinigung; von Gg. Frank[18]).

Die *wahrscheinliche Zerstörung von Bacterien in verunreinigtem Wasser durch Infusorien*; von D. V. Attfield[19]).

Sammlung von Gutachten über Flussverunreinigung. VIII. Weiteres Gutachten betr. die Wasserversorgung der Stadt Magdeburg; von Ohlmüller[20]).

Gutachten betr. das Leitungswasser der Stadt Bernburg; von Petri[21]).

Die *hygienischen und wirthschaftlichen Gesichtspuncte zur Abwasserfrage mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse im Stromgebiete der Elbe*; von Grünhut[22]).

Vorschläge zur Verbesserung der Sterilisation des Flusswassers auf chemischem Wege, mit besonderer Beziehung auf das Elbwasser bei Hamburg: von B. Kröhnke[23]).

---

1) Arch. f. Hyg. 1893, XVIII, 395. 2) ebenda 94—132.
3) Zeitsch. f. Hyg. u. Infect. 1893, XIV, 89. 4) Ges. Ing. 1893, XVI, 538. 5) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, XIV, 693.
6) Arch. f. Hyg. 1893, XVIII, 335—372. 7) Hyg. Rundsch. 1893, No. 16. 8) Arb. d. kais. Gesundheitsamts VIII, 122. 9) Arch. f. Hyg. 1893, 248. 10) Apoth. Ztg. 1893, 388. 11) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 217. 12) Centralbl. Bact. Paras. 1893, XIII, 491. 13) Deutsch. med. Wochenschr. 1893, No. 6.
14) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect. 1893, XIV, Heft 1. 15) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. 1893, VI. 16) Centralbl. f. allg. Ges.-Pfl. 1893. 17) ebenda. 18) Hyg. Rundsch. III, No. 10; Chem. Centralbl. 1893, II, 229. 19) Chem. News 68, 35; Chem. Centralbl. 1893, II, 458. 20) Arb. d. kais. Gesundheitsamts VIII, 409.
21) ebenda 578. 22) Pharm. Centralh. 1893, 316 u. 327.
23) Journ. f. Gas- u. Wasserf. 1893, XXXVI, 513.

Ueber den *gegenwärtigen Stand der Abwässerfrage bezüglich der Städte und Industrie;* von P. Degener [1]).

Nach Ivanoff [2]) genügt zur *Abtödtung der Cholerabacillen in Berliner und Potsdamer Kanaljauche* ein Zusatz zu letzterer von 0,08 $^0/_0$ concentrirter Schwefelsäure, worauf die Bacillen in ca. 15 Minuten absterben.

Die *Resultate der bacteriologischen Untersuchungen des Wiesbadener Quellleitungswassers in den Jahren 1886—1891;* von G. Frank [3]).

Ueber die *Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom April 1889 bis Oktober 1891;* von B. Proskauer [4]).

Die *bacteriologische Untersuchung des Königsberger Leitungswassers im Jahre 1892;* von H. Laser [5]).

Die *hygienische Wasser-Untersuchung des Flusses Sunscha bei der Stadt Groznoë;* von A. Toporoff [6]).

Chemische und bacteriologische Brunnenwasseruntersuchungen im Hospitalbezirk (II. Stadttheil) zu Jurjew (Dorpat); von A. Brasche [7]).

Untersuchungen von Illwassern; von C. Amthor und J. Zink [8]).

Einige die Filtration des Wassers betreffende Fragen; von W. Kümmel [9]).

Das *Verfahren von Babes zur Gewinnung von keimfreiem Wasser;* von M. Teich [10]).

Der *Wasserkochapparat von der deutschen Continental-Gasgesellschaft in Dessau;* von H. Lasen [11]).

Das *Kochen des Leitungswassers und die neueren Regenarator-Kochapparate;* von A. Voller [12]).

Weitere Mittheilungen über Kochapparate mit Wärmeregeneration zur Sterilisirung von Trinkwasser; von A. Voller [13]).

Wassersterilisationsapparate; von van Vollenhoven [14]).

Ueber das *Verhalten von pathogenen Keimen in Kleinfiltern;* von H. Schöfer [15]).

Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Berkefeld-Filter aus gebrannter Infusorienerde; von Kirchner [16]).

Gesichtspuncte für die Prüfung und Beurtheilung von Wasserfiltern; von M. Gruber [17]).

Entgegnung auf die Arbeit von M. Gruber; von M. Kirchner [18]).

Ueber *einfache Herstellung bacterienfreien Trinkwassers;* von K. Schipiloff [19]). Das Verfahren ist ein bereits bekanntes und besteht in dem Zusatz von Kaliumpermanganat. Der Ueberschuss des Fällungsmittels wird entweder durch geringe Mengen Zucker oder durch feingemahlene Holzkohle entfernt.

Einfache Methode zum Sterilisiren von Wasser für häusliche Zwecke; von Francis Watt [20]).

Die *Filteranlage (Jewell-Filter) in Chatanorga (Tennessee)* [21]).

---

1) Chem. Ztg. 1893, 1390. 2) Zeitschr. f. Hyg. 1893, No. 1. 3) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, 197. 4) Zeitschr. Hyg. u. Infect. XIV, 250. 5) Centralbl. allg. Ges.-Pfl. 1893, 153. 6) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, I, 487. 7) Diss. Jurjew (Dorpat) 1893. 8) Journ. der Pharm. f. Elsass-Lothr. 1893, 335. 9) Journ. Gas. Wasser. 1893, XXXVI, 612. 10) Arch. f. Hyg. 1893, XIX, 62; Apoth. Ztg. 1893, 536. 11) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, XIV, 749. 12) Journ. Gas. Wasserf. 1893, XXXVI, 104; Pharm. Centralh. 1893, 581. 13) Journ. Gas- u. Wasserf. 1893, XXXVI, 282 u. 373. 14) ebenda 330. 15) Centralbl. Bact. Paras. 1893, XIV, 685. 16) Zeitschr. f. Hyg. u. Infect. XIV, Heft 2; Referat in Apoth. Ztg. 1893, 365. 17) Centralbl. Bact. Paras. 1893, XIV, 488. 18) ebenda 516. 19) Apoth. Ztg. 1893, 410. 20) Chem. News LXVIII, 178; durch Chem. Centralbl. 1893, II, 1018. 21) Journ. Gas. Wasser. 1893, XXXVI, 501.

The purification of Drinking Water by Sand-Filtration; its theory practice and results; von W. T. Sedgwick [1]).

Ueber *Thonfilter, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung in chemischen und bacteriologischen Laboratorien;* von W. Pukall [2]).

Eine *vergleichende Untersuchung der Chamberland-Pasteur'schen und Berkefeldt-Filter;* von P. N. Dachnewski [3]).

Expériences sur le filtre Chamberland; von Lacour-Eymard [4]).

Die *Undichtigkeit am Canale für filtrirtes Wasser bei dem städtischen Wasserwerke in Hamburg* [5]).

Ein *neues Filtrirmaterial,* welches zur Reinigung von Trinkwasser dienen soll, besteht nach Lascar [6]) aus Jute, auf welcher Eisengallat niedergeschlagen ist.

Ueber die *Reinigung des Trinkwassers mittels Eisens und über die Erklärung der Wirkungsweise desselben* machte P. Siedler [7]) Mittheilungen.

Reinigung des Trinkwassers durch Electricität; von H. Hager [8]).

Die *Reinigung des Seinewassers* [9]).

Reinigung des Wassers durch Sedimentirung; von P. Frankland [10]).

Versuche und Beobachtungen über die Wirkung von Sandfiltern; von W. Kümmel [11]).

Erfahrungssätze über den Betrieb von Sandfiltern nach den Beobachtungen im kaiserlichen Gesundheitsamt [12]).

Ueber *Wasserfiltration;* von H. Wichmann [13]).

Ueber das *Grundwasser von Kiel, mit besonderer Berücksichtigung seines Eisengehaltes und über Versuche zur Entfernung des Eisens aus demselben;* von B. Fischer [14]).

Die *neuen Filteranlagen für die Wasserversorgung Hamburgs;* von F. A. Meyer [15]).

Die *Wasserversorgung in Hamburg und über Filtervorrichtungen;* von Niederstadt [16]).

Wasserversorgung Wiens; von Röttinger [17]).

Die *Wasserversorgung des Wasserwerksverbandes Liebelsberg i/Würtemberg;* von Kröber [18]).

Die *neuen Filteranlagen der Petersburger Wasserleitung* [19]).

Ueber den *Einfluss des Lichtes auf die Selbstreinigung der Flüsse;* von H. Buchner [20]).

Einführung der Schwemmcanalisation in München [21]).

Ueber die *Verwendung eisenhaltigen Grundwassers zur Wasserversorgung;* von R. Rosenbom [22]).

Wasserversorgung der Weltausstellung in Chicago [23]).

Die *Wasserversorgung und Entwässerung in Chicago* [24]).

---

1) Journ. New. Engl. Wat. Works Assoc. 1892, VII, 103.
2) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 1159. 3) Wratsch 1893, 543; Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 339. 4) Rev. d'Hyg. 1893, 486. 5) Journ. Gas. Wasser. 1893, XXXVI, 700. 6) Pharm. Record durch Pharm. Centralh. 1893, 142. 7) Apoth. Ztg. 1893, 560. 8) Pharm. Post 1893, No. 41; s. auch Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 355. 9) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 203.
10) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, 122. 11) Journ. Gas. Wass. 1893, XXXVI, 161. 12) Apoth. Ztg. 1893, 143.
13) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, 22. 14) Zeitschr. f. Hyg. 1892, 251. 15) Journ. Gas. Wass. 1893, XXXVI, 1 u. 21.
16) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1893, 447. 17) Journ. Gas. Wass. 1893, XXXVI, 125. 18) ebenda 144. 19) Apoth. Ztg. 1893, 191. 20) Journ. Gas. Wass. 1893, XXXVI, 71. 21) ebenda 32. 22) ebenda 241. 23) ebenda 188. 24) ebenda 456.

Provisorische Trinkwasserentnahmestellen in Hamburg, errichtet aus Anlass der Choleraepidemie des Jahres 1892; von F. A. Meyer [1]).

Wasserversorgung kleinerer Städte; von J. Thometzek [2]).

Ueber die *Regensburger Wasserversorgung und über Druckproben an Wasserrohrleitungen* [3]).

Wasserversorgung amerikanischer Städte durch artesische Brunnen [4]).

Wasserversorgung von Arnheim [5]).

Zur *Wasserversorgung in London* [6]).

Analyses biologiques et zymotechniques de l'eau destiné aux brasseries; von Just. Chr. Holm [7]).

Biologische Untersuchung des Wassers für Brauereizwecke; von H. Wichmann [8]).

Reinigung von Dampfkesselspeisewasser; System Pollaczek (D. R.-P. 60382).

Die *Beschaffenheit von Brunnenwässern im Gebiete des tiefgrundigen Geschiebelehms* (Leipzig und Umgebung); von R. W. Bauer [9]).

Ambühl [10]) machte Mittheilungen über das Projekt der *Wasserversorgung St. Gallen's* durch Bodenseewasser; letzteres ist nach den eingehendsten Untersuchungen in einer bestimmten Entfernung vom Ufer, aus einer Tiefe von 20 Meter entnommen, unfiltrirt als Trinkwasser zu verwenden.

Mineralwasser.

Ueber den *Keimgehalt der Mineralwässer*; von P. Siedler [11]). Verf. fand in verschiedenen natürlichen Mineralwässern sehr viele Keime, z. B. im Karlsbader Mühlbrunnen mehr als 28000 im cc. Im Handel werden also kaum keimfreie Mineralwässer zu haben sein und trotz des Keimreichthums thun die Mineralwässer ihre Wirkung; da ausserdem durch Versuche nachgewiesen ist, dass pathogene Bacterien in kohlensäurereichen Wässern nur wenige Stunden leben bleiben, so wäre es falsch, vom Keimgehalt die Verwendbarkeit der Mineralwässer abhängig zu machen. Dasselbe gilt von künstlichen Mineralwässern. — In einer weiteren Abhandlung über den Keimgehalt der Mineralwässer weist Siedler [12]) auf die Unzulänglichkeit der bacteriologischen Wasser-Untersuchung hin. Ausserdem hat er den Keimgehalt einer Anzahl in Flaschen gefüllter Mineralwässer bestimmt.

Ueber *natürliche und künstliche Mineralwässer* [13]).

J. Riban [14]) kommt auf Grund zahlreicher Versuche zu dem Resultat, dass die meisten *Eisenwässer* beim Aufbewahren den Eisengehalt vollständig oder bis auf Spuren verlieren. F. Parmentier [15]) berichtet dem gegenüber, dass bei den von ihm untersuchten Eisenwässern ein grosser Theil des Eisens sich nach langem Aufbewahren noch in Lösung befindet, es ist hierzu allerdings nothwendig, dass die Flaschen gut verschlossen sind.

---

1) Journ. Gas. Wass. 1893, XXXVI, 221. 2) ebenda 264. 3) ebenda 590. 4) ebenda 677. 5) ebenda 678. 6) ebenda 702. 7) Centralbl. f. Bact. u. Paras. 1893, XIII, 193. 8) ebenda 207. 9) Landwirthsch. Versuchsst. 1892, 479. 10) Vers. d. bayer. Vertret. d. angew. Chem. 1893. 11) Ber. d. pharm. Ges. 1892, 335; durch Centralbl. Bact. Paras. 1893, XIV, 142. 12) Apoth. Ztg. 693. 13) Pharm. Ztg. 1893, 283 u. 323. 14) Compt. rend. 114, 1483—1485. 15) ebenda 115, 43—52.

G. Tolomei[1]) fand in manchen *Eisenwässern*, welche in Flaschen längere Zeit aufbewahrt waren und eisenhaltigen Bodensatz enthielten, die Leptotrix ochracea und glaubt, dass diese Eisenbacterie der Grund des völligen Ausscheidens des Eisens ist. Ein Versuch mit sterilisirtem Eisenwasser, wobei eine Flasche mit der Leptotrix geimpft wurde, die anderen nicht, und diese eine Flasche das Eisen durch Ausscheidung verlor, während in den anderen Flaschen das Eisen gelöst blieb, bestätigte die Vermuthung, dass Leptotrix die Eisenausscheidung in den Flaschen bewirken kann.

Einige Bemerkungen zu der Mittheilung Tolomei's veröffentlichte P. Siedler[2]).

Chemische Untersuchung der in St. Petersburg im Sommer 1891 verkauften Sorten Selterswasser; von J. Biel[3]).

Ueber die *übersättigte wässrige Lösung von Kohlensäureanhydrid* berichtet L. Pratesi[4]). Bei *Analysen von Mineralwässern* sind oft erheblich grössere Mengen von Kohlensäure gefunden worden, als nach der Rechnung an die vorhandenen Basen gebunden und ausserdem im Wasser gelöst sein konnten, wenn der von Bunsen für Kohlensäure bestimmte Absorptionscoëfficient der Rechnung zu Grunde gelegt wurde. Dieser Befund erhält darin seine Erklärung, dass Kohlensäure leicht übersättigte Lösungen bildet. Lässt man Wasser, welches unter erhöhtem Druck mit Kohlensäure gesättigt war, unter gewöhnlichem Druck einige Zeit stehen, so hält es wesentlich mehr Kohlensäure als es aufzunehmen vermag, wenn es unter den gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen mit Kohlensäure gesättigt wird.

Der *Verwendung der rohen Schwefelsäure bei der Fabrikation kohlensäurehaltiger Getränke* steht auch nach Untersuchungen von Bukowsky[5]) nichts entgegen, (sobald Metalle nicht zugegen sind, die mit der Schwefelsäure Wasserstoff erzeugend, eine Bildung von Arsenwasserstoff herbeiführen würden. Ref. der Pharm. Centralh.)

Unreine Mineralwasserkrüge. A. Riecker[6]) berichtet, dass ein von der Quelle direct bezogener Krug Teinacherwasser eine weisse Flüssigkeit enthalten habe, in der 0,31 g Bleioxyd (als Carbonat) auf 10,0 g Flüssigkeit nachgewiesen wurden. Vermuthlich ist in dem Krug Bleizucker oder dergl. zur Bereitung von Bleiwasser gewesen, und der Krug ist an der Quelle nicht gereinigt worden.

Neue Analyse der Wildunger Georg-Victorquelle; von R. Fresenius[7]).

Die *Mineralquellen des hessischen Soolbades Salzhausen. II.;* von W. Sonne und E. Franke[8]).

Analysen einiger Mineralquellen; von W. Thörner[9]). Es werden die

---

1) Annal. di Chim. et di Pharm. 1893, 297; Chem. Ztg. 1893, Rep. 199. 2) Apoth. Ztg. 1893, 357. 3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1892, 772, 786, 802, 818; 1893, 4. 4) Gazz. chim. XXII, 493—498. 5) Pharm. Post 1893, 550. 6) Südd. Apoth. Ztg. 1893, 202. 7) Apoth. Ztg. 1893, 191. 8) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 430. 9) Chem. Ztg. 1893, 1411.

Analysen mitgetheilt von der „Stahlquelle“ und der „Angelicaquelle“ des Bades Tönnisstein — beide kohlensaure Natron-Lithionwässer ähnlich den Biliner und Salzbrunner Lithiumquellen —, der „Wilhelmsquelle“ und der „Neuen Quelle“ zu Soolbad Melle — beide schwache Soolquellen wie die von Nauheim oder Oeynhausen —, und der Schwefelquelle zu Bad Leoern (Reg.-Bez. Minden).

Die *Mineralquellen der preuss. Bergreviere Wiesbaden und Diez* [1]).

Arsengehalt der Quellen von Neuenahr. Bombelon und v. Oefele [2]) konnten einige in Bad Neuenahr (Rheinpreussen) beobachtete chemische und medicinische Erscheinungen nicht in Einklang mit der bisherigen Analyse der Quellen des Bades bringen. Vor Allem liessen sich verschiedene günstige Erfolge durch kein anderes heilkräftiges Agens erklären, wenn nicht Arsen im Wasser enthalten war. Alle veröffentlichten Analysen schweigen sich bisher darüber aus. Oefele veranlasste deshalb durch die technische Hochschule zu Wien eine Bestimmung des Arsens in dem Niederschlage (Sinter) der Quellen, wobei eine 2,78 % arsenigsaurem Natrium entsprechende Menge Arsen gefunden wurde.

Analyse der brom- und lithiumhaltigen Kochsalzquelle in Windsheim; von M. Stockmeier [3]).

Die *Mineralwässer von Askern in Yorkshire;* von C. H. Bothamley [4]).

Die *Mineralquellen Galiziens;* von L. Szajnocha [5])

Die *chemische Analyse der Saroltaquelle;* von L. v. Hosvay [6]).

Chemische Analyse der schwefelhaltigen Mineralwässer von Kerö und des Wassers des grossen Salzteiches bei Kolosz; von W. Hankó [7]).

Analyse des Wassers der Eisenquellen von Ovári; von Sigmund Neumann [8]).

Analyse des Salzbrunnenwassers zu Agnetheln in Siebenbürgen; von A. Jolles [9]). Kochsalztrinkquelle, ähnlich der Oranienquelle in Kreuznach u. A.

Eine *neue Jodquelle zu Roy in Oesterreichisch-Schlesien;* von M. Gläser und W. Kalmann [10]).

Das *Gyrenbader Mineralwasser (im Tössthal in der Schweiz)* enthält nach F. P. Treadwell [11]) neben Calcium- und Magnesiumcarbonat Natrium- und Kaliumsulfat, sowie Magnesiumnitrat und -sulfat und grosse Mengen Kohlensäure.

Die *Eisenquellen bei Polushowo* (in der Nähe von Petersburg) [12]).

Gebrauchsgegenstände.

Untersuchung auf Arsen in Tapeten, Zeugstoffen, künstlichen Blumen; von Gram [13]). In den Jahren 1892 u. 1893 wurden 412 Proben auf Arsen untersucht und davon 91, also 22 % arsenhaltig befunden.

Ueber *Feldflaschen und Kochgeschirre aus Aluminium;* von Plagge und Georg Lebbin [14]). Als Hauptresultat aus den

---

1) Balneol. Ztg. 1893, No. 31; Apoth. Ztg. 1893, 584. 2) Pharm. Centralh. 1893, 675. 3) Ber. über d. 12. Vers. bayer. Vertreter d. angew. Chemie 1893, 40. 4) Chem. News No. 67, 191; durch Chem. Centralbl. 1893, LXIV, I, 955. 5) durch Chem. Centralbl. 1893, I, 1044. 6) ebenda 1045. 7) ebenda 1045. 8) ebenda 1089. 9) Pharm. Post 1893, No. 39. 10) Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, 447. 11) Arch. d. Pharm. 1893, 579. 12) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, 258. 13) Hospitals-Tidende durch Deutsch. Med. Wochenschr. 1893, 817. 14) Veröffentlichungen aus dem Gebiete des

mitgetheilten umfangreichen Versuchen über das Verhalten des Aluminiums zu den üblichen Speisen und Getränken ergiebt sich: 1. dass Aluminium-Koch- und Trinkgefässe zwar von den meisten Speisen und Getränken angegriffen werden; 2. aber nur in geringem und bei fortgesetztem Gebrauche rasch abnehmendem Maasse; 3. dass die in Betracht kommenden Aluminiummengen pro Kopf und Tag nur wenige Milligramme betragen. Die Frage der Gesundheitsschädlichkeit des Aluminiums beantworten die Verfasser dahin, dass Bedenken gegen die Verwendung von Trink- und Kochgeschirren aus Aluminium in sanitärer Hinsicht nicht bestehen. Bezüglich der Einzelheiten wird auf die Originalabhandlung verwiesen.

Ueber die *Einwirkung lufthaltigen Wassers auf Aluminium*; von F. Mylius und F. Rose [1]).

Ueber das *Verhalten des Aluminiums gegen verschiedene Nahrungsmittel* stellte C. Setterberg [2]) eingehende Versuche im Auftrage der Schwedischen Armee-Verwaltung an. Verf. sprach sich dahin aus, dass die Anwendung von Aluminiumgeräthen im Grossen und Ganzen zu befürworten sei.

Ueber *Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung des Aluminiums* berichtete E. Ludwig [3]) eingehend.

Ueberblicke über die zeitige Verwendung des Aluminiums finden sich in verschiedenen Fachzeitschriften [4]).

Hygienische Untersuchungen über Bleichromat hat K. B. Lehmann [5]) angestellt. Das deutsche Gesetz über die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben gestattet die Anwendung von Bleichromat zur Färbung aller Gegenstände, die nicht Nahrungsmittel sind oder nicht zum Einpacken und Aufbewahren von Nahrungsmitteln dienen. Für Spielsachen wird die Einschränkung gemacht, dass die Farbe als Oel- oder Lackfarbe oder mit Lack- oder Firnissüberzug verwendet werden müsse; für Textilstoffe, Tapeten, Farbendruck etc. fehlt jede Beschränkung. Bei der notorischen Giftigkeit der Bleisalze muss eine solche Fassung auffallen, und regte den Verfasser zu einer Untersuchung der Frage an. Aus dem vom Verfasser gegebenen literarischen und experimentellen Materiale ergeben sich folgende Feststellungen: Einmalige Gaben von Bleichromat zeigen keine besondere Giftigkeit; 0,1 g Bleichromat bleibt beim Erwachsenen völlig wirkungslos und wahrscheinlich noch viel grössere Gaben. Wie alle anderen schwerlöslichen Bleipräparate verursacht es beim Menschen eine chronische Bleivergiftung, wobei in der Mehrzahl der Fälle keine Chromwirkung in die Erscheinung tritt. Im Interesse der Arbeiter ist

---

Militär-Sanitätswesens, 1893, Heft 3. Herausgegeben von der Medicinal-Abtheilung des Kgl. Preuss. Kriegs-Ministeriums. Ein ausführlicher Auszug findet sich in Pharm. Ztg. 1893, 16 u. 40.

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 1893, 77—82. 2) Svensk Kemisk Tidskrift 1893, 40. 3) Ausführliches Referat dieser Abhandlung in Apoth. Ztg. 1893; 256 u. 293. 4) Apoth. Ztg. 1893, 600; Pharm. Centralh. 1893, 22 u. 330. 5) Arch. f. Hyg. 1893, 315.

die Verwendung von Bleichromat in der Industrie möglichst zu beschränken. Die Bestimmungen über die Verwendung zu Spielwaaren erscheinen genügend streng, dagegen ist schweres Bedenken zu erheben gegen die Färbung von Tapeten, Möbelstoffen, Vorhängen, Kleidern, Garnen mit Bleichromat. Das Blei ist das tückischste Metallgift und das Chromblei verhält sich keineswegs anders als andere Bleisalze. Es ist letzterem deshalb überall der Krieg zu erklären, wo die Gefahr vorliegt, dass es durch ungenügende Fixirung auf seiner Unterlage in den menschlichen Körper gelangen kann.

Bleihaltige Gegenstände zur Herstellung und Aufbewahrung von Lebensmitteln. Nach Untersuchungen von A. Bertschinger[1]) waren die im Verkehr befindlichen Siphonsköpfe zum grossen Theile stark bleihaltig, sie enthielten von 28,8—45,2 % Blei. Drei Muster von sog. Schlüsselhahnen für Weinfässer bestanden aus Legirungen mit 81, 90 und 91 % Blei, ein viertes Muster war bleifrei. Ein zinnerner Kochtopf (marmite en étain) von französischer Herkunft, mit einem Ochsen als Fabrikmarke versehen, welcher zur Herstellung concentrirter Fleischbrühe für Kranke dienen soll und dessen vorschriftsmässiger Gebrauch heftiges Unwohlsein bewirkt hatte, erwies sich bei der Untersuchung als aus einer 40,4 % Blei enthaltenden Legirung bestehend.

Nach Mittheilung von E. Falk[2]) enthielten von 16 untersuchten *Bierglasdeckeln* 5 zu grosse Mengen Blei im Sinne des Gesetzes vom 25. Juni 1887, und zwar 10,16—22,62 %. Der Beschlag des einen enthielt sogar 52,13 % Blei. — Von 92 *Zinnhähnen* an Spirituosen- und Essigfässern waren 81 nach demselben Gesetz zu beanstanden; die meisten derselben zeigten einen Gehalt von 30—40 %, einer sogar von 66,32 % Blei.

M. Stockmeier[3]) berichtete über die *Herstellung einer verbesserten Bleiglasur von Töpferwaaren.* Nach seinen Versuchen fällt die Glasur weit widerstandsfähiger gegen chemische Agentien, insbesondere gegen verdünnte Essigsäure aus, wenn an Stelle des gemahlenen Quarzes in einem bis jetzt verwendeten Gemenge von Quarz, Lehm und Bleiglätte bezw. Bleiglanz Kieselgur verwendet wird. Die damit glasirten Töpfe geben bei längerem Kochen mit 4 %iger Essigsäure keine Spur Blei ab. Ein Gemenge von Essig mit Kochsalz dagegen greift stark an und wirkt fast wie Salzsäure, wodurch directe Aufschliessung des Bleisilicates erfolgt.

Plattirte Bleche. Der Annahme gegenüber, dass silberplattirtes Kupferblech Flüssigkeiten gegenüber nur die Eigenschaften des Silbers und nicht jene des Kupfers besitze, weist G. Buchner[4]) nach, dass dieser Annahme eine nur sehr bedingte Berechtigung zukomme, ein Umstand, der bei der Verwendung derartiger Bleche zu Ess- und Trinkgeräthen Berücksichtigung verdient. Man sollte

---

1) Schweiz. Bl. f. Gesundheitspfl. 1893, 186. 2) Zeitsch. f. angew. Chem. 1893, 434. 3) Vers. d. bayer. Vertr. d. angew. Chem. 1893, 25. 4) Chem. Ztg. 1893, 1.

nur solche Gefässe benutzen, welche, mit Essig theilweise gefüllt, innerhalb 24 Stunden keine nachweisbaren Mengen Kupfer abgeben.

In den gegenwärtig zu sehr billigen Preisen im Handel erhältlichen *japanischen bedruckten Papiersachen* wie Fächern, Schirmen, Pappwaaren etc. fand J. E. Gerock [1]) auf den Quadratdecimeter berechnet 0,11 bis 3,38 mg As_2O_3 entsprechende Mengen Arsen. Die Farben lassen sich zum Theil sehr leicht abreiben.

Ein von W. Stockmeier [2]) untersuchtes *Emballagepapier* war frei von schwefliger Säure, Schwefelsäure und freiem Chlor, wirkte aber trotzdem corrodirend auf darin verpackte Nadeln. Die genaue Untersuchung ergab, dass die Ursache in dem Gehalt des Papiers an Alaun und Chlormagnesium zu suchen sei.

Geheimmittel.

Zusammenstellung der Specialitäten und Geheimmittel des Jahres 1892. [3])

Die folgenden Geheimmittel sind nach den von Behörden u. s. w. im Jahre 1893 veröffentlichten Bekanntmachungen und nach den von Analytikern angestellten Untersuchungen aus den Fachzeitschriften zusammengestellt.

Agopyrin. Als Mittel gegen Influenza von Frässle empfohlene Tabletten, von welchen jede aus 0,25 g Salicin, 0,025 g Chlorammonium und 0,025 g Cinchoninsulfat besteht.

Alpenblumenpaste stellt ein parfümirtes Pulver vor, in welchem Stärkemehlkörnchen verschiedener Provenienz und sonstiger pflanzlicher und mineralischer Detritus nachzuweisen war.

Antidysentericum Dr. Schwarz, ein neues Specificum gegen Dysenterie, acute und chronische Diarrhöe. Die auf jeder Schachtel verzeichnete Zusammensetzung des von Cl. Lageman, Chemische Fabrik in Erfurt, in den Handel gebrachten Geheimmittels, ist die nachstehende: Pelletierini puri 1,0 g, Myrobalanorum Indicorum 7,5 g, Extracti Granati 1,5 g, Extracti Rosarum 1,5 g, Gummi arabici pulv. 0,75 g. Eine Schachtel enthält 36 Pillen im Gesammtgewichte von 9,9 g (obige Vorschrift giebt insgesammt 11,35 g).

Anti-Migraine Demelinne, die Erfindung eines Apothekers in Maastricht, besteht in 6 etwa 1,5 g schweren Pulvern, die aus 2 Th. Coffeïn, 4 Th. Antipyrin und 4 Th. Zucker zusammengesetzt sind. Preis $1^1/_4$ holl. Gulden.

Antiseptischer Gesundheitsessig von Dr. Kopp in Strassburg soll, dem Waschwasser zugesetzt, ein energisches und zuverlässiges Präservativmittel gegen ansteckende Krankheiten bilden. Die betreffende Flüssigkeit ist eine 2 %ige Lösung von Thymol in Alkohol und verdünnter Essigsäure und ist zu dem angepriesenen Zwecke nutzlos. Preis einer Flasche von 250 g 2 Mk. 20 Pf. (Ortsgesundheitsrath in Karlsruhe.) Dr. Kopp verwahrt sich in der Pharm. Ztg. (1893, 151) gegen die vorstehende Begutachtung und giebt bekannt, dass der Gesundheitsessig folgende Zusammensetzung hat: 10 g Acid. carbolicum, 2 g Acid. salicyl., 6 g Acid. acet. glac. und 1 g Menthol werden in 100 g Vinaigre de Belly gelöst.

---

1) Journ. der Pharm. für Elsass-Lothr. 1893, 37. 2) Vers. bayer. Vertr. d. angew. Chemie 1893, 41. 3) Pharm. Ztg. 1893, 103.

Baffine (Haarfärbemittel) ist eine $7^1/_2$ %ige Lösung von Kaliumpermanganat.

Baume circassien (Haarfärbemittel) enthält ziemlich viel essigsaures Blei.

Blähsuchtwasser von Ed. Walch in Colmar, ein „unfehlbares Mittel gegen das Aufblähen der Rinder“, ist Salmiakgeist mit einem ganz kleinen Zusatz von Thieröl. Das Mittel wird, wie bekannt, bei leichteren Fällen von Blähsucht zwar eine gute Wirkung äussern, der Preis desselben ist aber 3 Mk. für eine Flasche von 125 g.

Blutreinigungspulver von Schütze. In demselben wurden von B. Fischer Kalium, Natrium, Magnesium, Kohlensäure, Schwefelsäure, Weinsäure und Spuren von Chlor nachgewiesen. Wismuth, Salicylsäure und Lithium, welche auf der Umhüllung als Bestandtheile angegeben sind, waren nicht vorhanden.

Camphar, Choleramittel von Ed. Müller in Asch in Böhmen, hat A. Schneider (Ph. Centralh. 1893, 304) untersucht. Die Campharlösung ist in einem grüngesiegelten blauen Medicinfläschchen enthalten und besteht aus 55,0 g 50 volumprocentigem Alkohol und 5,0 g Kampher, welcher als lockeres Krystallpulver einen Bodensatz in obiger Flüssigkeit bildet, während diese wiederum ihrem Alkoholgehalt entsprechend mit Kampher gesättigt ist.

Chlorphenol von A. Tacchini in Como ist nach Schaffer eine Mischung von 60—70 % Chloroform mit Alkohol, Thymol und Menthol.

Confetti Costanzi, eine italienische Specialität gegen Krankheiten der Harnorgane. Nach Untersuchung von G. Morpurgo enthält jede Pille etwa 0,03 g Terpentin und 0,01 g Zinksulfat; die Pillen sind mit Brodkrume bereitet und hier und da enthält eine Pille auch Spuren eines vegetabilischen Pulvers, das aber nicht genau ermittelt wurde.

Cough-Lozanges oder Hustenpastillen Keating's enthalten neben Zucker, Lakritzen und Salmiak etwa 0,002 g Morphinhydrochlorid im Stück, vielleicht auch Lactucarium.

Crême-Lefebure, Mittel gegen Sommersprossen, ist nach Schaffer eine gelbliche Salbe aus Fett und gebleichtem Wachs bestehend, dem etwas Sublimat beigemengt ist. Giftig!

Crystallin einer Londoner Firma, zum Klären von Wein bestimmt, ist schwefligsaures Kalium. *Flüssiges Albumin* derselben Firma und zu demselben Zwecke bestimmt, ist Hausenblasenlösung.

Diphtheritismittel von Rieger; nach Untersuchungen von B. Fischer. I. Eine Mixtur bestand aus Fenchelwasser und Honig, beziehentlich Fenchelhonig und Wasser. II. Die gleichzeitig eingelieferten Tropfen erwiesen sich als Liquor Ammonii anisatus. III. Eine andere Mixtur bestand aus Rum und Himbeersaft. IV. Ein anderes Fläschchen enthielt einen Rest von 3 bis 4 Tropfen fetten Oeles; in demselben war weder Phosphor, noch durch Einreiben in die Haut Crotonöl nachweisbar. (Ueber das Rieger'sche Diphtheritismittel siehe auch die Mittheilungen in Pharm. Ztg. 401, 411, 418.)

Das *Münchener Diphtheritismittel* ist der Saft des frischen Sempervivum tectorum mit einem Zusatz von Honig und chlorsaurem Kali; nach Krüche Vinca minor. (s. auch die Mittheilungen in Pharm. Ztg. 1893, 56, 73, 80, 97, 253, 780; Pharm. Centralh. 1893, 87).

Eau de Cologne antimigraine enthält ausser Alkohol noch deutlich nachweisbare Mengen von Benzoësäure, sowie auch geringe Mengen eines theils nach Menthol, theils nach Terpentinöl riechenden Oeles.

Eau des Circassiennes du Dr. Thomson, ein Mittel gegen Sommersprossen, Hautausschläge u. s. w. besteht nach Mecke und Wimmer aus 30 g Zinkoxyd mit 200 g parfümirten Wasser angerieben. Preis 3 Mk.

Eau Trémolières ist ein in Paris, Rue St. Denis, angefertigtes bleihaltiges Haarfärbemittel.

Electro-homöopathische Sternmittel von Apotheker A. Sauter in Genf. Nach von A. Bertschinger im chemischen Laboratorium der Stadt Zürich

ausgeführten Analysen bestehen die Kügelchen aus reinem Zucker. Die Salben sind Gemische von Vaselin und Paraffin, mit Fruchtäthern parfümirt und mit organischen Farbstoffen gefärbt, sie enthalten Salicylsäure. Die in einem blauen Glase vertriebene Flüssigkeit, bezeichnet als „vegetabilisch-electrisches Fluidumblau" war, eine farblose Lösung von Salicylsäure mit etwas Heuduft. Kügelchen, Salben und Flüssigkeit bilden zusammen die Sternmittel".

Entomofobo, ein Insectenvertilgungsmittel von Apotheker Prof. Leonardi in Venedig ist eine Pflanzentinctur, wahrscheinlich aus Pyrethrum- oder Chrysanthemumarten bereitet. Sie soll, mittels Sprengapparates zerstäubt, Ozon entwickeln.

Entomolseife derselben Firma ist eine parfümirte desinficirende Seife.

Zu den bekannten *Epilepsiemitteln von Quante* in Waarendorf sind drei neue hinzugekommen. Das Eine zum Einnehmen bestimmt, ist ein Gemisch von Petroleum, Bernsteinöl und Thieröl; eine zweite Flasche enthält ein Gemisch von Ricinusöl, Cajeputöl, Rosmarinöl etc. und Kampher und dient zum Einreiben; das dritte ist ein „sympathetisches" Mittel und besteht aus einem kleinen mit allerhand Harzen gefüllten Kissen, das 6 Monate lang auf der Magengrube zu tragen ist, dann aber vergraben werden muss.

Flechtenmittel Padberg's ist eine stark verdünnte Lösung von arsenigsaurem Kali. Preis 5 Mk., Werth kaum 20 Pf.

Fleckenreinigungstinctur und Fleckessenz, in sämmtlichen Staaten privilegirt, ist wässrige Chlorkalklösung; 50 cc 30 Kr.

Gehöröl von S. Fischer in Grub (Schweiz) besteht in 15 g einer Mischung aus Cajeputöl und Mandelöl; Preis 2 Mk., wirklicher Werth 25 Pf. Die *Augenmittel zur Heilung von grauem und schwarzem Staar* bestehen in Augentropfen ($2^1/_2$ %ig. Alaunlösung; Preis $1^1/_2$ Mk., Werth 10 Pf.), Augenpulver (schlecht gebrannter und gepulverter Alaun; Preis 1 Mk. 20 Pf., Werth 5 Pf.). Pulver zum Einnehmen (Mischung von 96 % Salpeter und 4 % Magnesia; Preis 1 Mk. 90 Pf., Werth 10 Pf.) und 20 Stück Pillen, etwas Aloë und Rhabarber enthaltend; Preis 1 Mk., Werth 20 Pf. (Ortsgesundheitsrath in Karsruhe.)

Gesundheits-Kräuterhonig Lück's ist ein Auszug mit Wein und Wasser von Enzian-, Veilchen- und Eberwurzel, Ochsenzungen-, Lungen- und Merkurkraut, welcher mit Vogelbeersaft versetzt und mit Honig versüsst ist.

Glacialin (Milchconservirungsmittel) ist lediglich Borax mit 2—3 %ig. freier Borsäure; ein älteres gleichnamiges Präparat soll daneben Zucker und Glycerin enthalten haben.

Goldbichloridmethode Keeley's zur Heilung der Trunksucht. Mittheilungen hierüber in Pharm. Ztg. 1893, 302 u. 544.

Haarfärbemittel „non plus ultra" von Hermann Janke bestand nach B. Fischer aus I. alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung und II. alkoholischer Pyrogallollösung.

Haarfluid von Heidrich enthielt beträchtliche Mengen von basisch essigsaurem Blei.

Haarwachs von Marie Hauer in Wien enthält Pferdefett von zweifelhafter Herkunft und ist seiner Bezeichnung nach auf Täuschung des Publikums berechnet.

Haarwasser Seeger's enthielt beträchtliche Mengen von Kupfer und Eisen, Pyrogallussäure und freie Salzsäure.

Hämorrhoidal-Pessarhantel Dr. Lütje's (von Evens & Pistor in Cassel fabricirt) zur mechanischen Behandlung von Hämorrhoiden ist ein 10 g schweres und 8 cm langes Stäbchen von Hartgummi, das an beiden Enden eine eiförmige Verdickung trägt. Verkaufspreis 3 Mk. 50 Pf. (!) wirklicher Werth etwa 10 Pf.

Unter der Bezeichnung „*Haimaton*" wird von Twisselmann in Berenstedt ein Pulver hergestellt, welches als sicheres Heilmittel bei allerlei

Krankheiten angepriesen wird, aber seiner Zusammensetzung nach gemäss der Verordnung vom 27. Januar 1890 nicht von Jedermann feilgehalten werden darf. Auch den Apothekern wird von der schleswigschen Regierung der Verkauf des Pulvers untersagt. Preis einer Schachtel 2 Mk., wirklicher Werth 1 Mk.

Hamburger Universalgesundheitsmagensalz zum Entsäuern der Milch und des Bieres ist nichts weiter als doppeltkohlensaures Natron.

Head-ache Lotion Worledge's von Haverkamp in Amsterdam ist eine trübe, einen weissen Niederschlag abscheidende Flüssigkeit, die in 100 g etwa 3,0 g Salmiakgeist, 2,5 g Kochsalz, 0,05 g Chlorammonium und 0,02 g Kampher enthält. (Durch Pharm. Ztg. 1893 214.)

Headine. Das in Südamerika vertriebene Geheimmittel Headine wurde von A. Schneider untersucht (Pharm. Centralhalle No. 25). Es ist ein Pulver von schwach röthlicher Farbe und ist in Pulvern zu je 1,0 g in blauen Papierkapseln im Handel, welche in spanischer Sprache die Aufschrift tragen: „Headine, ein wirksames Mittel gegen Migräne und nervöse Kopfschmerzen". Als Bestandtheile wurden ermittelt ca. 68,7 % Acetanilid und ca. 31,5 % Natriumbicarbonat. Die Ursache der röthlichen Färbung konnte nicht ermittelt werden. Das Geheimmittel gehört zur Kategorie der übrigen Antifebrinmischungen: Phenolid, Antikamnia, Antinervin u. s. w.

Hühneraugentod von Aug. Siegel ist nach Schaffer eine schwach parfümirte Salicylsäuresalbe (Salicyltalg).

Katarrhpastillen oder Katarrhbrödchen Isleib's bestehen in der Hauptsache aus mit Anisöl parfümirtem Zucker, dem eine geringe Menge Salmiak zugesetzt ist. (Chem. Centralstelle Dresden.)

Die *hygienischen Patronen* von Moritz Fleckl in München zur Verbesserung des Trinkwassers sind schmale Glasröhrchen, welche je ca. 10 g eines Invert-Zuckersirups enthalten, der durch Saccharin noch etwas versüsst ist und dem durch Zusatz von Citronensäure ein saurer Geschmack gegeben ist. Der Sirup in den verschiedenen Röhrchen ist mit entsprechenden Aethern parfümirt (Himbeer, Erdbeer, Ananas, Orange, Citrone, Waldmeister) und im Einklange damit roth, röthlich, gelb, grün gefärbt. Der Inhalt der hygienischen Patronen ist also weiter nichts als ein Geschmackscorrigens gewöhnlicher Art; die Bezeichnung „hygienisch" kommt demselben nicht zu. (Pharm. Centralh. 1893, 469.)

Kesselsteinmittel nach den Untersuchungen der Badischen technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt (Zeitschr. f. Spiritusind. 1893, 327). Imperial Boiler Compound ist grob gepulvertes Aetznatron mit gerbsäurehaltigen Pflanzentheilen gemischt. Antikesselsteinmittel von Klewitz besteht aus wasserhaltiger, 56 % Na_2CO_3 enthaltender Soda, welche mit Tabakbrühe versetzt ist. Isolvit, patentirte Antikesselstein-Composition enthält $5^1/_4$ % mineralische Bestandtheile (Soda, Pottasche, Kochsalz) und 11 % gerbsäurehaltige pflanzliche Stoffe in Wasser gelöst. Preis pro 100 kg 26 Mk. Kesselsteinlösungsmittel, Patent Blass, von der Firma Breitbarth & Co. in Breslau vertrieben, besteht nach der Untersuchung von W. Niemand in Breslau aus 71 Th. Pottasche und 21,5 Th. Soda. Ferner enthält es Aetzkali, phosphorsaures Kali, Schwefelkalium und Lindenholzkohle. Das Mittel scheint eine aus Schlempekohlenasche bereitete rohe Pottasche zu sein. Preis pro Kilo Mk. 0,80.

Kräuterwein von Hubert Ullrich in Flaschen von 340 cc Inhalt zum Preise von 1 Mk. 75 Pf. ist ein mit sehr verdünntem Weingeist hergestellter Auszug aromatischer Vegetabilien; nach den erhaltenen Reactionen dürfte auch etwas Jalape mit Verwendung gefunden haben. (Chem. Centralstelle Dresden.)

Ein von einem westfälischen Bauern aus wildwachsenden Pflanzen bereitetes *Krebsmittel* ist nach Schack in Köln nichts weiter als gepulvertes Cardobenedictenkraut, welches in Dosen von 1 bis 2 g unter Ausschluss aller anderen Mittel, namentlich der früher gebrauchten Abführmittel, gegeben wird.

Liqueur de Laville enthält nach einer vom Sächsischen Landes-Medicinalcollegium veröffentlichten Analyse in 100 Theilen 3,490 Extract, in diesem 0,081 Colchicin, 0,085 Chinin, 0,760 freie Säure (auf Weinsäure berechnet); es sind ferner vorhanden in 100 Theilen 10,880 Weingeist.

Lungenkräuterthee Dr. O. Hennig's besteht nach der Angabe des Fabrikanten (N. Kärten in Solingen) aus je 5 g Rad. Senegae, Flor. Tiliae und Fruct. Anisi, je 10 g Rad. Iridis flor. und Rad. Liquiritiae, 15 g Stip. Dulcamarae, 20 g Fruct. Coriandri und 25 g Carrageen. Preis eines Packets 1 Mark.

Luperin, ein französisches Geheimmittel gegen Trunksucht, dem sein Verfertiger Luper den Namen gegeben hat, besteht nach Bourgoin und L'Hôte aus einem Gemisch der Pulver von Enzian, Colombo und Quassia.

Malesci-Eisen, ein in Italien vertriebenes neues Eisenpräparat, enthält in 100 g 12,0 g Eisen und 2,0 Salzsäure.

Das von Behnke in Hamburg fabricirte *Mittel gegen Verstopfung und Flatulenz* ist eine Ricinusöl-Emulsion, die Magnesia usta suspendirt enthält und ausserdem noch Crotonöl. Preis einer Flasche 1 Mk. 20 Pf.

Als Specificum gegen *Maul- und Klauenseuche* preist die Homöopathische Central-Apotheke in Leipzig eine Flüssigkeit an, die sich bei der chemischen Untersuchung als stark verdünnte Arnikatinctur erwiesen hat; Preis einer Flasche von 100 cc Inhalt 1 Mk., Werth etwa 25 Pf.

Nervenfluid Dr. Dressel's ist ein mit Menthol versetzter alkoholischer Auszug der Arnikablüthen. Es ist demnach lediglich eine neue Auflage des Roman Weissmann'schen Schlagwassers.

Unter der Bezeichnung „*Nickelwasser*" wird jetzt vielfach eine Flüssigkeit in den Handel gebracht, durch die kupferne oder messingene Gegenstände mit einem weissen nickelähnlichen Ueberzuge versehen werden können. Diese Flüssigkeit enthält Quecksilber, ist daher in hohem Grade giftig; vor ihrer Anwendung zumal zum Bestreichen von Ess- und Trinkgeschirren ist eindringlich zu warnen. (Polizei-Präsidium in Berlin).

Nimrod-Powder und Vin de Vasseur sind zwei Pariser Fabrikate, wovon das erstere gepulverte und mit Salpeter imprägnirte Stechapfelblätter, das zweite einen arsenhaltigen mit aromatischen Bitterstoffen versetzten Chinawein darstellt.

Octol. Die chemische Untersuchung von A. Schneider (Pharm. Centralh. 1893, 756) ergab, dass dasselbe eine Auflösung von Salol und Saccharin in Weingeist, parfümirt mit Pfefferminzöl und Kümmelöl ist.

Ops, von Leonhardi in Venedig, ist ein als „Liquore reconstituante" bezeichnetes Roborans, von welchem ein Schluck genügen soll, um im Körper Wärmegefühl zu erzeugen.

Orientalischer Extract, Enthaarungspulver von W. Krauss in Köln enthält nach B. Fischer, neben Weizenstärke 26,91 % Aetzkalk und 13,21 % Schwefelarsen. 30 g kosten 1,50 Mk.

Original-Mustaches-Balsam Paul Bosse's, ca. 80 g einer braunen Salbe in Blechschachtel ist nach Mecke u. Wimmer ein Gemenge von Harz, Wachs und einem weicheren Fett (Schmalz oder Oel). Preis 2,50 Mk.

Das Desinfectionsmittel *Ozalin* war (nach richtiger Angabe) wesentlich Calcium-, Magnesium- und Eisensulfat mit Aetzkalk und Magnesia.

Ozonogenpapier von Dr. Kopp in Strassburg soll, angezündet und verbrannt, die Eigenschaft haben, ansteckende Krankheiten fern zu halten, die Luft zu desinficiren, verdorbene Luft zu verbessern etc. (Ortsgesundheitsrath zu Karlsruhe.)

„*Pâte des Gnomes du Dr. Thomson*", ein Bartwuchsmittel, ist nach Mecke u. Wimmer eine rosa gefärbte parfümirte Salbe aus Kartoffelstärke, Vaselin und Glycerin; erstere bildet den Hauptbestandtheil. 50 g in Porzellanbüchse kosten 2,50 Mk.

Patent-Brodöl ist Mineral-Schmieröl.

Pélagine, ein neues Mittel gegen Seekrankheit von Fournier, ist eine Mischung von Antipyrin, Cocaïn und Coffeïn in ätherischer Lösung.

Laville's Präventivpillen enthielten nach einer vom Sächsischen Landes-Medicinalcollegium veröffentlichten Untersuchung in 100 g Pillenmasse 10,57 g Feuchtigkeit, 47,34 g in Wasser lösliche organische Stoffe (in der Hauptsache Pflanzenextract mit geringen Mengen Zucker), 3,87 g in Wasser lösliche Mineralbestandtheile (schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien), 27,05 g unlösliche Pflanzentheile (wahrscheinlich in der Hauptsache Zaunrübenpulver), 4,39 g in Wasser unlösliche Mineralbestandtheile (hauptsächlich Sand und kohlensauren Kalk), 6,78 g in Alkohol und Aether lösliche Harzbestandtheile (hauptsächlich Guajakharz).

Ristoratore dei Capelli, ein von Gebr. Rizzi in Florenz fabricirtes bleihaltiges Haarfärbemittel, wurde laut Erlass der österreichischen Statthalterei in Triest vom 29. Mai 1893 bleihaltig befunden, und der Vertrieb desselben infolge dessen verboten.

Rostflecken- und Fleckenreinigungsflüssigkeit ist Kleesalzlösung; 500 g 45 Kr.

Rothlaufmittel der Schweine von Thierarzt Hediger besteht nach Schaffer vorherrschend aus der Droge Foenum Graecum und enthält daneben 30,8 % Mineralsubstanzen, wie Kreide, Sand und Thonerde.

Das unter dem Namen *Schönheitsextract Gebhardt's* angepriesene Geheimmittel gegen Hautunreinigkeiten und Hautkrankheiten aller Art besteht nach sachverständiger Untersuchung aus nahezu gleichen Theilen Glycerin und Ricinusöl. Preis einer Flasche 2 Mk., wirklicher Werth etwa 30 Pf. (Polizei-Präsidium in Berlin.)

Der „Bruchарzt" Krüsi in Appenzell preist auch *Schweizer Alpenkräuterpulver* an gegen Unterleibsentzündung, Blutstürze, Schlaganfälle, Gebärmutterentzündungen etc. Das Pulver ist eine Mischung aus gerbstoffhaltigen Pflanzentheilen, etwas Eisenoxyd, Zucker und weinsaurem Natron und besitzt keinerlei Heilwirkung bei den genannten Krankheiten. Der Preis einer Dosis von 150 g ist 3 Mk. (Ortsgesundheitsrath in Karlsruhe.)

Sommersprossensalbe Dr. Legran's besteht aus mit Rosenwasser parfümirtem Fett, in welchem basisch-salpetersaures Wismuth angetroffen wurde.

Ein *Sommersprossenmittel* von Charlotte Stangen geb. Schmidt, jetzt in Berlin, ist nach B. Fischer eine Auflösung von Mercuronitrat in Wasser, der Gehalt in den einzelnen Flaschen ist wechselnd, es wurden Schwankungen von 0,5 bis 1,2 % Mercuronitrat gefunden.

St. Maria vegetabilisches Magenelixir ist eine stark alkoholische Lösung von Bitterstoffen (Enzian), Harzen und Zucker mit Chlorophyll, Zimt- und Gewürznelkenöl.

Talisman. Unter dieser Bezeichnung wird von einem gewissen A. Müller in Hamburg für eine „Talisman electric hygiean Chain Company-London W. C." eine den früheren Gichtketten ähnliche „elektrische Heilkette" als Heilmittel angepriesen.

Der *Sterilisator von Dietz* in Crefeld stellt eine röthliche Flüssigkeit vor, die sich als ein geringe Menge freier Salzsäure, Weinsäure, Citronensäure und Saccharin enthaltender gewürzter Essig entpuppte. Dass freie Säuren Bacterien tödten, ist längst bekannt. Einen mit etwas Salzsäure etc. versetzten aromatischen Essig aber „Sterilisator" zu benennen, geht jedenfalls über den Rahmen der Leistungsfähigkeit eines solchen Präparates hinaus. (Pharm. Centralh. 1893, 469.)

Trächtigkeitsmittel für Kühe von Meyer: Das Präparat besteht hauptsächlich aus grob zerstossenen jungen Fichtenzweigen, ferner aus Aloë in ziemlich beträchtlicher Menge, etwas Santelholz in fein gepulverter Form und ca. 1 % Canthariden.

Der Drogist A. Vollmann in Berlin vertreibt als Mittel gegen *Trunksucht* Pillen, die aus Enzianwurzel, Lycopodium und Enzianextract bestehen. Preis einer Schachtel 10 Mark, Werth etwa 50 Pf. (Polizeipräsidium in Berlin.)

Universalputzpulver, angeblich ein Nebenproduct der französischen Perlenhausindustrie, ist Schwerspath; 5 kg 40 Frcs.

Vegetabilischer Haarfärbungs-Balsam von Robert Böhme in Berlin ist nach B. Fischer eine parfümirte Auflösung von Bleinitrat, welcher Schwefel zugesetzt war; der Gehalt an metallischem Blei bewegte sich von 1—1,2 %. Durch die vom Untersuchungsamte Breslau getroffenen Maassnahmen ist dieser Haarbalsam aus dem dortigen Verkehr verschwunden und durch ein nach Angabe des Prospectes „verbessertes" Präparat ersetzt, welches frei von Blei ist und dafür Wismuthnitrat enthält.

Voltakreuz. Zwei anscheinend aus Zinn und Kupfer bestehende, mittelst eines gelben Fadens verbundene Kreuze, zwischen denen ein Stück rother Filz befestigt und von denen das eine mit einer Oese und Ring versehen ist.

Wybert-Tabletten, ein schweizer Geheimmittel gegen Husten und Heiserkeit, bestehen aus Lakritzen 54 Th., Zucker 90 Th., arabischem Gummi 36 Th. und Pfefferminzöl.

V. Toxikologie.

Chemischer Theil.

Zur *Lehre von der Diffusion der Gifte in menschlichen Leichen;* von Albin Haberda und Leo Wachholz[1]). Die von den Verfassern erhaltenen Ergebnisse, welche im Wesentlichen eine Bestätigung der Angaben Strassmann's bilden, lassen sich mit diesen vereint in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Substanzen verschiedenster Art haben das Vermögen, vom Magen aus in der Leiche zu diffundiren. So verschiedene ätzende Säuren und Alkalien, dann Sublimat (v. Hoffmann, Reese sowie Haberda und Wachholz), Ferrocyankalium (Torsellini und Strassmann), Arsenik (Torsellini, Reese und Strassmann), Antimon (Reese), Gentianaviolett (Strassmann), Lackmuslösung und Methylenblau, schliesslich Kupfersulfat, Nitrobenzol und wahrscheinlich auch Kaliumchlorat. Durch Ausdehnen der Versuche auf längere Zeiträume würden sich wohl noch manche andere Substanzen anreihen lassen. — 2. Die Diffusion beginnt zumeist schon in den ersten Tagen nach der Einführung der Substanz in den Leichenmagen und oft noch vor Beginn der Fäulniss und schreitet ziemlich rasch fort. Die Raschheit der Diffusion ist natürlich bei verschiedenen Substanzen eine verschiedene. Bei ungelösten oder gar schwer löslichen Substanzen (wie Gentianaviolett in Substanz, Arsenik, Phosphor u. s. w.) beansprucht schon ihr Eintritt längere Zeit, noch längere natürlich ein merkliches Fortschreiten derselben. — 3. Zuerst werden stets die dem Magen anliegenden Gewebe und zwar die einzelnen je nach der Lage der Leiche in geänderter Intensität oder selbst Reihenfolge, und bedeutend später noch die entfernteren von der diffundirenden Substanz erreicht. Die Diffusion folgt vielfach den Gesetzen der Schwere und geht stets per continuitatem. Dass der Füllungszustand des Magens von Einfluss ist, zeigte sich auch bei von den Verfassern angestellten Versuchen. — 4. Selbst bei noch nicht faulen Leichen beweist der chemische Nachweis von Gift in Leber, Nieren u. s. w. noch nicht, dass das Gift intra vitam genommen worden sei, wie schon Strassmann hervorhebt. Nach diesem kann anfänglich die Differentialdiagnose zwischen vitaler und postmortaler Einfuhr des Giftes aus der verschiedenen quantitativen Vertheilung des Giftes in der rechten und linken Niere,

1) Zeitschr. f. Medicinalbeamte 1893, 393.

dem rechten und linken Leberlappen gewonnen werden, doch müsste hierbei — nach den Versuchen der Verfasser — allenfalls auch die Lage der Leiche in Betracht gezogen werden. Später oder gar schon bei weit gediehener Fäulniss kann die Differentialdiagnose allein von diesen Gesichtspuncten aus oft nicht mehr gemacht werden.

Aus Mittheilungen von R. Schoepp[1]) über *Vergiftung mit Arsentrioxyd* ist von Werth die Bemerkung, dass Arsen sich der Nachweisung entziehen könnte, wenn es in Geweben vorkäme, welche mit Zinnsalz gebeizt worden waren. Je nach dem analytischen Verfahren, welches in einem solchen Falle eingeschlagen würde, wäre an die Möglichkeit zu denken, dass das Arsen als Element abgeschieden werde und so der Wahrnehmung entgehe.

Einen Beitrag zum Studium der *Umwandlung von arseniger Säure im Organismus* lieferte D. Vitali[2]). Verf. kommt auf Grund eingehender Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. Arsentrioxyd wird im Organismus grösstentheils in Arsensäure verwandelt und dann hauptsächlich durch den Urin als Arseniat ausgeschieden. 2. Arsenige Säure ebenso wie Arsensäure bilden mit eiweisshaltigen Substanzen weder lösliche noch unlösliche Verbindungen. 3. Die Arsensäure bildet im Organismus complicirte Verbindungen, welche mit denselben Lösungsmitteln und auf dieselbe Weise isolirt werden wie das normale Lecithin, und wird daher höchst wahrscheinlich die Phosphorsäure in demselben durch die Arsensäure ersetzt. Hiermit lässt sich auch die Localisirung des Arsens in Gehirn und Leber erklären. Die Gegenwart von Arsen bei Vergiftungsfällen in den Knochen erklärt sich aus der Umwandlung des Arsentrioxyds in H_3AsO_4, welche entweder gleich nach der Bildung oder als Zersetzungsproduct der arsenhaltigen Lecithine sich mit Kalk verbindet und in das Knochengewebe eintritt. — Schliesslich kann die Gegenwart von Arsen nach Vergiftungen im Urin zur Ermittlung desselben dienen, wenn man die von Vitali angegebene Trennungsmethode einhält.

Um festzustellen, ob die arsenige Säure im Organismus in Arsensäure übergeführt wird, schied Verf. aus dem Urin eines mit Fowler'scher Lösung behandelten Hundes die H_3PO_4 und damit auch die H_3AsO_4 in Form ihres Ammoniakmagnesiumsalzes aus, löste dasselbe nach mehrmaliger Reinigung in verdünnter HCl und liess Zink darauf einwirken. Es liessen sich sowohl mit ammoniakalischer Silberlösung, als auch im Marsh'schen Apparat nicht unbedeutende Mengen von Arsen nachweisen. Um nun auch auf arsenige Säure zu prüfen, wurde das Filtrat von den Ammoniakmagnesiumsalzen durch Eindampfen, nochmaligen Zusatz von Magnesiamixtur, sorgfältig von der letzten Spur Arsensäure befreit, darauf Chlor eingeleitet, der Ueberschuss verjagt und die auf diese Weise aus etwa vorhandener arseniger Säure gebildete

1) Apoth. Ztg. 1892, 450. 2) Bollet. chim. farmac. durch Pharm. Ztg. 1893, 331.

H_3AsO_4 wie vorher gefällt. Es entstand ein, wenn auch nur geringer Niederschlag, in dem sich Arsen nachweisen liess.

Aus Versuchen über die *Absorption und die physiologische Wirkung von Dreifach-Schwefelarsen* schliesst D. Vitali[1]: 1. Das Arsensulfid wird in geringen Mengen vom thierischen Organismus aufgenommen. 2. Dasselbe wird grösstentheils zu Arsensäure oxydirt, welche in den Harn übergeht. 3. Das vollständig von arseniger Säure freie Arsensulfid schadet dem Organismus nicht, sondern übt die günstige Wirkung kleiner Dosen von arseniger Säure aus.

Zum *Nachweis geringer Mengen metallischen Bleies* hat Gautier vorgeschlagen, auf die Metallfläche einen Tropfen 10 %ige Essigsäure zu bringen, denselben zu verdunsten und einen Tropfen neutralen Kaliumchromates hinzuzufügen. Ein in Wasser unlöslicher gelber Fleck zeigt Blei an. Durch dieselbe Reaction lässt sich nach L. Hougounenq[2] *Kupfer neben Blei nachweisen,* indem das entstehende essigsaure Kupfer durch seine grüne Farbe leicht erkannt wird. Bei toxikologischen Untersuchungen schlägt man die Metalle auf einer Platinelektrode nieder.

W. Authenrieth[3] liefert einen Beitrag zur *Kenntniss des gelben Blutlaugensalzes sowie zum Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden.* Verfasser zeigt, dass das gelbe Blutlaugensalz, welches bisher allgemein für eine gegen verdünnte, zumal schwache Säuren recht beständige Verbindung galt, schon selbst durch die schwächsten Säuren unter Bildung von Blausäure eine theilweise Zersetzung erfährt. 0,1 %ige, ja selbst noch schwächere Mineralsäuren, ferner: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Weinsäure, Benzoësäure etc. machen aus dem gelben Blutlaugensalze bei längerem Stehen schon bei mittlerer Temperatur reichliche Mengen von Blausäure frei, ja selbst Kohlensäure, Schwefelwasserstoffsäure sowie Verbindungen mit negativen Gruppen, wie Acetessigester, Phenole, saure Sulfone (Trimethyltrisulfon) wirken unterhalb der Siedetemperatur des Wassers schon auf das Blutlaugensalz zersetzend ein. Bei allen diesen vorgenannten Zersetzungen findet nun die Abscheidung eines weissen Niederschlages, der sich bei der Analyse als Kaliumferro-ferrocyanid $K_2Fe(Fe(CN)_6)$ erwies, statt. Da das letztgenannte Salz trotz Absitzenlassens selbst durch ein doppeltes Filter vollständig hindurch geht, so wurde es durch öfteres Decantiren ausgewaschen und schliesslich in einem Schälchen bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. In trocknem Zustande ist die Verbindung ziemlich beständig und bläut sich nicht so leicht, wie es in den verschiedenen Werken verzeichnet ist. Die Ansicht von Almen sowie von van der Burg, dass Blutlaugensalz im Magen in Folge Zersetzung Spuren von Blausäure liefere, fand Authenrieth durch den Versuch bestätigt. Da es immerhin denkbar war, dass im Magen bei Gegenwart von Eiweiss-

1) Bollet. chimic. farm. durch Pharm. Ztg. 1893, 339. 2) Journal de pharm. et de chim. XXVII, 14—15. 3) Arch. d. Pharm. 1893, 99.

körpern aus dem Blutlaugensalze Blausäure nicht in Freiheit gesetzt würde, so wurden weitere Versuche mit Albumosen und Endpepton sowie mit Caseïn ausgeführt. Hierbei ergab sich, dass die Peptone sowie das Caseïn bei Körpertemperatur (40°) aus Blutlaugensalz Spuren von Blausäure in Freiheit setzen. Trotz dieser partiellen Zersetzung des Blutlaugensalzes, welche dieses durch den Magensaft erfahren muss, ist dasselbe doch nicht als giftig anzusprechen, da die auf einmal frei werdende Blausäuremenge zu gering ist, um toxisch wirksam zu sein, und weil der Blausäure keine cumulative Wirkung zukommt. Im Gegentheil, sie wird vom Körper rasch resorbirt und im Organismus weiter verändert. Da nun bei allen Versuchen, bei denen Säuren auf Blutlaugensalz einwirkten, stets Kaliumferro-ferrocyanid sich bildet, so muss das letztere Salz mithin weit beständiger sein, als das Blutlaugensalz und glaubt Verfasser das verschiedene Verhalten der sonst so analog zusammengesetzten Salze auf die verschiedene Constitution der Moleküle zurückführen zu können. Die Zersetzbarkeit des gelben Blutlaugensalzes durch verdünnte Essigsäure ist übrigens für den Eiweissnachweis mit Ferrocyankalium und Essigsäure von einiger Bedeutung, besonders da man bei dieser Reaction die Essigsäure in reichlicher Menge anwendet. Sollte hierbei erst bei längerem Stehen eine Trübung eintreten, so kann diese von ausgeschiedenem Kaliumferroferrocyanid herrühren.

Da die Versuche von Authenrieth gelehrt haben, dass bereits schon die Kohlensäure zersetzend auf das gelbe Blutlaugensalz einwirkt, so sind selbstverständlich die in den verschiedenen Lehrbüchern vorgezeichneten Methoden zur Trennung der einfachen Cyanide vom Blutlaugensalz, welche darauf beruhen, dass man die Blausäure aus den einfachen Cyanmetallen im Kohlensäurestrom abdestillirt, nicht zu empfehlen. Der unzweideutige scharfe *Nachweis von freier Blausäure, sowie einfacher Cyanide neben gelbem Blutlaugensalz* kann nach W. Authenrieth[1]) nur nach dem von Jacquemin angegebenen Verfahren geführt werden. Dasselbe besteht darin, dass man das Untersuchungsobject mit ziemlich viel Natriumbicarbonat der Destillation unterwirft. Findet sich hierbei Blausäure im Destillat vor, so ist entweder freie Blausäure oder ein einfaches Metallcyanid, ausgenommen Quecksilbercyanid, im Untersuchungsobjecte vorhanden. Das Verfahren beruht darauf, dass Natriumbicarbonat einerseits freie Blausäure nicht bindet, andererseits nur aus den einfachen Cyaniden, nicht aber aus Ferrocyaniden Blausäure frei macht. Es lassen sich nach dieser Methode noch Spuren von Cyankalium neben viel Blutlaugensalz sicher durch die Berlinerblaureaction erkennen, z. B. giebt das Destillat aus 200 cc einer 5%igen Blutlaugensalzlösung, die 0,01 g Cyankalium enthält, deutliche Berlinerblaureaction.

Zum *Nachweis von Chloroform in Untersuchungsobjecten* giebt

1) Arch. d. Pharm. 1893, 107.

Vitali[1]) folgende äusserst empfindliche Methode an. Durch die in einer Woulff'schen Flasche befindliche Flüssigkeit wird ein Strom Wasserstoff geleitet, der das etwa anwesende Chloroform mit wegführt. Der austretende Wasserstoff wird entzündet, wodurch sich bei Anwesenheit von Chloroform Chlorwasserstoff bildet. Wird in die Flamme ein feines Messingdrahtnetz eingetaucht, so nimmt bei Anwesenheit von Chloroform die Flamme eine schöne blaue Farbe an, und werden die Verbrennungsproducte durch ammoniakalisches Wasser geleitet, so färbt sich dieses blau. Die Pharm. Centralh. (1893, 478) bemerkt, dass andere flüchtige organische Chlorverbindungen, z. B. Aethylenchlorid, um nur eine zu nennen, dieselben Reactionen geben müssen.

Zum *toxikologischen Nachweis der Pyrogallussäure* bringt D. Vitali[2]) den Beweis, dass sich Pyrogallussäure bei langsamer Vergiftung nur ganz im Anfang, später nicht mehr nachweisen lasse. Bei dieser Gelegenheit hat Vitali vergleichende Versuche über das Verhalten von Pyrogallussäure, Gallussäure und Gerbsäure verschiedenen Reagentien gegenüber angestellt, welche in einer Tabelle zusammengestellt sind.

Die *Beeinträchtigung der Reaction des Atropins durch Strychnin* hat L. Fabris[3]) nachgewiesen. In Gemischen von Strychnin und Atropin wirkt ersteres störend auf den *chemischen Nachweis des Atropins* durch die Vitali'sche Reaction; ist die Menge des Strychnins grösser als die des Atropins, so kann die Reaction des letzteren ganz ausbleiben. In gerichtlichen Fällen ist also der physiologische Nachweis des Atropins unumgänglich nöthig.

Ueber *Cicuta virosa*, den sog. Wasserschierling und eine *stattgehabte Cicutavergiftung und deren Nachweis* macht Fr. Lüdtke[4]) nachfolgende Mittheilungen. An einem an Cicutavergiftung verstorbenen Knaben versuchte Lüdtke im Mageninhalte den Nachweis des Giftes. In dem durch einfaches Decantiren von dem nach einigem Stehen des Untersuchungsobjectes sich ergebenden Bodensatze getrennten flüssigen Antheile konnte kein Alkaloïd ermittelt werden, während der Bodensatz nach wiederholtem Abspülen mit absolutem Alkohol deutlich Pflanzenreste erkennen liess. Die mikroskopische Untersuchung dieser Pflanzenreste gab für ihre anatomische Beschaffenheit die nachfolgenden charakteristischen Merkmale. 1) Ausserordentlich weites Lumen der Oelbehälter. 2) Dass die Oelbehälter nur im Rindengewebe und nicht im Holz- und Marktheile auftreten und zwar als schizogene Excretbehälter. 3) Spärliches Vorkommen des Holzkörpers und 4) Fehlen eines geformten Zellinhaltes. Zu denselben Resultaten führte eine mit einer Frühjahrswurzel von Cicuta virosa angestellte Untersuchung. Ueber die nur spärlich in der Literatur vorhandenen

1) Bollet chim. farm. 1893, 385; durch Chem.-Ztg. 1893, Rep. 205. 2) Bollet. chim. farm. durch Pharm. Ztg. 1893, 706. 3) Amer. Journ. of Pharm. durch Pharm. Centralh. 1893, 579. 4) Archiv d. Pharm. 231, p. 34.

Angaben über Cicuta virosa schreibt Verfasser, dass bei der jugendlichen Wurzel, welche im Sommer entstanden ist, die Bildung des giftigen Saftes erst beginnt, während eine Schnittfläche der überwinterten Wurzel bei leisem Druck schon eine reichliche Menge eines scharf riechenden, am Lichte sich bräunenden Saftes abgiebt. Ueber den wirksamen Bestandtheil des Wasserschierlings ist wenig nur bekannt. Böhm hat aus der Wurzel eine amorphe, nicht trocknende Substanz das sog. Cicutoxin isolirt. Das sauerstofffreie ätherische Oel soll nach E. Simon so gut wie nicht giftig sein. Es ist ein Terpen und führt den Namen Cicuten. Zum Schluss führt Lüdtke noch einige Literaturangaben an, aus welchen hervorgeht, dass in früheren Zeiten die Wurzel des Wasserschierlings ein geschätztes Heilmittel war, in Folge der ausserordentlichen Giftigkeit jedoch bald als solches aufgegeben wurde. An Giftigkeit ist Cicuta virosa dem gefleckten Schierling Conium maculatum weit überlegen und dürfte wohl der Schierlingstrank der Alten als Hauptbestandtheil nicht Conium, sondern Cicuta virosa enthalten haben, worauf auch das sprichwörtlich gewordene: „Cicutam bibere" hinweist.

Ueber den *Nachweis von Cocaïn in Vergiftungsfällen* hat Sonnié-Moret[1]) Versuche angestellt. Vergiftung durch Cocaïn kann schon nach Einnahme weniger Centigramme erfolgen. Geringe Mengen Cocaïn werden aber im Organismus schnell zersetzt, sind also chemisch nicht nachweisbar im Verdauungstractus. Der Nachweis des Cocaïns gelingt nur, wenn grössere Mengen genommen sind, und wenn die Untersuchung bald erfolgt. Von den zur Charakterisirung des Cocaïns empfohlenen Methoden genügt keine zum toxikologischen Nachweise. Giesel's Reaction auf Cocaïn — violetter Niederschlag auf Zusatz von Permanganat — ist wenig charakteristisch und gelingt nur mit ganz reinem Cocaïn. Greither's Reaction — Niederschlag auf Zusatz von Palladiumchlorür und Chlorwasser — ist nicht empfindlich genug für den toxikologischen Nachweis. Ferreira da Silva's Reaction, beruhend auf der Bildung des aromatisch riechenden Benzoësäureäthylesters, ist zwar sehr empfindlich, kann aber durch viele andere Körper hervorgerufen werden. Sonnié-Moret schlägt vor, Cocaïn toxikologisch nachzuweisen als Goldchlorürdoppelsalz, welches durch seine Schwerlöslichkeit und Krystallform hinreichend charakterisirt ist, um mikroskopisch Bruchtheile eines Milligramms Cocaïn erkennen zu lassen. In gleicher Weise wie Chlorgold bildet Pikrinsäure schwer lösliche, charakteristische Krystalle mit Cocaïn.

Aus einer Abhandlung von Julius Kossa[2]) über *physiologische Wirkung des Pikrotoxins* sollen an dieser Stelle nur diejenigen Mittheilungen wiedergegeben werden, welche über das *Schicksal des Pikrotoxins im Organismus* berichten. Bei den diesbezüglichen Versuchen bediente sich Verfasser nicht der

1) Journal de pharm. et de chimie XXVIII, 390—393. 2) Ungar. Archiv f. Med. 1893, Bd. II, 24.

üblichen chemischen Reaction (mit Schwefelsäure), sondern der physiologischen. Aus den Versuchen darf gefolgert werden, dass das Pikrotoxin grösstentheils unverändert den Organismus verlässt, es sei denn, dass sich Pikrotoxinin daraus bilde, welches vielleicht noch energischer wirkt, sonst aber weder auf chemischem, noch auf physiologischem Wege von jenem zu unterscheiden ist. Dass das Gift während seines Aufenthaltes im Organismus in andere Spaltungsproducte, wie Pikrotin, Anamirtin (Cocculin) zerfällt, ist in Anbetracht der Wirkungslosigkeit dieser Körper (Kobert) unwahrscheinlich. — Verfasser prüfte Blut, Galle, Darm, Koth und Speichel der vergifteten Thiere (Kaninchen, Hunde und Frösche) auf ihren Pikrotoxingehalt, indem er diese Theile mit Aether ausschüttelte, den Aether decantirte und verdunsten liess; den Rückstand löste er in heissem Wasser und spritzte ihn so unter die Haut gesunder Frösche, deren ausserordentliche Empfänglichkeit bezüglich dieses Giftes Verfasser bei den physiologischen Untersuchungen festgestellt hatte. Mit Hülfe dieses Vorgehens gelang es in allen Secreten die charakteristischen Pikrotoxinkrämpfe nebst allen anderen Vergiftungssymptomen hervorzurufen; nur aus dem Speichel vermochte Verfasser keinen giftähnlich wirkenden Stoff zu extrahiren. Der Schaum, welchen die Haut vergifteter Frösche im ersten Stadium der Intoxication secernirt, ruft an gesunden Fröschen gleichfalls Pikrotoxinvergiftung hervor. — Das Pikrotoxin gehört zu den starken Protoplasmagiften.

Ueber die *Ausscheidung des subcutan injicirten Morphins durch den Speichel;* von Rosenthal[1]). Selbst bei Gaben, welche 0,05 g Morphin täglich nicht überschritten, war im Speichel stets deutlich und unzweifelhaft Morphin nachzuweisen. Bei Verdacht auf Morphinvergiftung ist demnach der leichter als Mageninhalt erhältliche Speichel mit Aussicht auf Erfolg zum Gegenstand der Untersuchung zu machen.

Eine neue Methode von Lindemann und Motteu[2]) zum *Nachweis der Alkaloïde* beruht auf der Thatsache, dass ein Körper in Gegenwart zweier nicht mit einander mischbarer Lösungsmittel, welche über einander geschichtet oder durch eine Membran von einander getrennt sind, in beide Lösungsmittel, und zwar nach einfachem Verhältniss, übergeht. Zum Nachweis von Strychnin in Bier, Milch oder Kaffee wurden 200 cc dieser Flüssigkeiten mit einer Lösung von 1 mg Strychninsulfat in 5 cc Wasser versetzt, dann mit Aetznatron deutlich alkalisch gemacht und hierauf in einer Krystallisirschale mit flachem Boden von 180 mm Durchmesser über 200 cc Chloroform oder Benzol geschichtet. Nach 24 Stunden wurde das Chloroform oder Benzol abfiltrirt, destillirt und die letzten wenigen Cubikcentimeter in einer Glasschale verdampft, worauf man den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser, das durch Schwefelsäure angesäuert war, aufnahm. In einigen Fällen reagirt die so erhaltene Flüssigkeit direct auf

1) Deutsch. Med. Ztg. 1893, 511. 2) Bullet. Soc. chimiq. 1893, 441.

Strychnin, für gewöhnlich ist dieselbe aber zuvor in üblicher Weise zu reinigen. Zum Nachweis von Strychnin in Fleisch wurde dasselbe fein zerschnitten und 200 g mit einer Lösung von 2 mg Strychninsulfat in 200 cc Wasser gemischt, das Gemisch alkalisch gemacht und in einen Dialysator gegeben unter Benutzung von Chloroform als äussere Flüssigkeit. Nach 48 Stunden destillirte man das Chloroform, worauf der Rückstand die Reaction des Strychnins gab. — Um Morphin in Bier und Harn nachzuweisen, wurden 200 cc, enthaltend 10 mg Morphinchlorhydrat, mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann durch Unterschichtung mit Chloroform behandelt. Der Verdampfungsrückstand des letzteren gab nach der Reinigung die Morphinreaction. Noch bessere Resultate liefert Amylalkohol. Um die Destillation des letzteren zu vermeiden, schüttelt man mit Wasser, welches durch Schwefelsäure angesäuert ist, macht die von dem Amylalkohol getrennte saure Flüssigkeit alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus, welches bei der Verdampfung das Morphin hinterlässt. — Zum Nachweis von Chinin in Bier wurde letzteres alkalisch gemacht und 20 Stunden mit Chloroform in Berührung gebracht. Der Verdampfungsrückstand des Chloroforms gab, mit einigen Cubikcentimetern sehr verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Fluorescenz des Chininsulfats. Einige Milligramm Chininsulfat lassen sich so sehr leicht nachweisen.

Ein *neues Verfahren zur Ausmittlung des Kohlenoxydgases im Blute* hat H. Landois [1]) angegeben. 3 cc Kohlenoxydblut werden mit 100 cc destillirten Wassers lackfarbig und mit einigen Tropfen verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht, sodann einige Tropfen wässeriger Pyrogallol-Lösung hinzugefügt, einmal umgeschüttelt und das Gefäss völlig gefüllt und vor Lufteintritt verschlossen hingestellt; das Blut behält seine normale rothe Färbung, während eine in gleicher Weise behandelte Controlprobe von normalem Blute sich missfarbig braun färbt, indem die Pyrogallussäure den Sauerstoff lebhaft an sich reisst. Man kann die Proben auch mit dickfarbigem Blute anstellen, in welchem die rothen Blutkörperchen durch Zusatz von concentrirter Natriumsulfatlösung unaufgelöst erhalten werden.

Mittenzweig [2]) berichtet über einen Fall, in welchem gelegentlich der *Untersuchung von Blut* auf Kohlenoxydgehalt die Spectralanalyse und die Natronprobe versagten, während mit der Methode von Katayama ein positives Ergebniss erhalten wurde. Letztere wurde wie folgt ausgeführt: 5 Tropfen des zu untersuchenden Blutes wurden nach dem Umrühren mit 10 cc kalten destillirten Wassers in einem Glascylinder verdünnt, ohne zu schütteln, hierauf 7 Tropfen Schwefelammonium und endlich soviel Tropfen 30 %iger Essigsäure hinzugethan, dass die sehr behutsam gemischten Stoffe blaues Lackmuspapier schwach rötheten. Es

1) Durch Deutsch. Med. Ztg. 1893, 256. 2) Zeitschr. f. Medicinalbeamte 1893, 209.

fiel Schwefel von grauweisser Farbe aus und die Flüssigkeit zeigte filtrirt eine blassrothe Farbe. Im Farbenspectrum sah man drei dunkle Streifen; derjenige nahe dem Roth war der schmalste, jedoch der deutlichste, die anderen beiden befanden sich nach dem Grün zu. Wäre kein Kohlenoxyd im Blut vorhanden gewesen, so hätte sich ein schmutzig-graugrüner Farbenton eingestellt und im Farbenspectrum hätten sich nicht 3, sondern 2 Streifen gezeigt.

Ueber *das Verhalten alkalischer wässeriger Lösungen von Kohlenoxydblut zu reducirenden Agentien und die Anwendung des Hämochromogenspectrums zum Nachweise des Kohlenoxydes;* von Heinrich Szigetti [1]).

Zum *Nachweis von Blutflecken mittels des Mikroskops und Spectralapparates gleichzeitig* beschreiben Mecke und Wimmer [2]) das nachstehende Verfahren:

„Einige winzige Partikelchen des auf Eisen befindlichen Fleckes werden auf einen Objectträger gebracht, mit einem kleinen Tropfen Wasser betupft und kurze Zeit auf ca. 30° C. erwärmt; bei Verdunstung des Wassers wird dasselbe einige Male erneuert. War der Fleck alt und in dünner Schicht eingetrocknet, so ist der grösste Theil des Blutfarbstoffes zu Methämoglobin oxydirt; um ihn wieder in Oxyhämoglobin überzuführen, setzt man zu der Lösung auf dem Objectträger mittels eines fein ausgezogenen Glasstabes eine Spur einer Lösung von Eisenvitriol, Weinsäure und überschüssigem Ammoniak. Neben den Tropfen legt man alsdann auf den Objectträger ein Pferdehaar und darüber ein Deckgläschen. Durch vorsichtiges Aufheben der aufliegenden Kante bringt man nun den Flüssigkeitstropfen in die Mitte des Deckgläschens und schiebt ein zweites Pferdehaar unter dasselbe. Der Tropfen bildet nun ein Säulchen, welches oben von dem Deckglas, unten von dem Objectträger begrenzt wird. Wenn der Durchmesser dieses sich nach unten und oben erweiternden Säulchens nur 1 mm beträgt, so ist dies für den Nachweis genügend. Wie hieraus ersichtlich, operirt man nur mit ungefähr einem halben Cubikmillimeter oder 0,0005 g Flüssigkeit, welche man durch sehr geringe Mengen Blut färben kann. Ist die Herstellung des Flüssigkeitssäulchens gelungen, so betupft man die Ränder des Deckgläschens mit geschmolzenen Paraffin oder Wachs, um es auf dem Objectträger zu befestigen. Dies so erhaltene Präparat legt man nun unter das Mikroskop und stellt das Bild mit System 3 oder 4 ein. Nach Entfernung des Oculars bringt man nun durch die Umlegevorrichtung das Rohr des Mikroskopes mit dem Abbé'schen Apparat in waagerechte Richtung und schiebt den Spiegel an die Seite. Neben dem Mikroskop findet eine stark leuchtende Lampe Aufstellung. Verf. benutzten hierzu die Patentlampe von Schmidt & Haensch für Polarisationen. Man richtet darauf den Spiegel, damit das Präparat beleuchtet ist, und setzt vor das Mikroskop den Spectralapparat so, dass das Rohr des ersteren mit dem Spaltrohr des letzteren eine gerade Linie bildet. Es zeigen sich dann deutlich die beiden Absorptionsbänder des Oxyhämoglobins zwischen den Linien 50 und 70. — Sind die Flecken auf Zeug eingetrocknet, so digerirt man dasselbe mit Wasser und fügt zu der bis auf ein kleines Volum verdunsteten Flüssigkeit eine Spur Schwefelammonium hinzu; mit diesem geht die Umwandlung des Methämoglobins schneller vor sich; bei mit Rost vermischtem Blut ist es natürlich wegen der Bildung von Schwefeleisen nicht anwendbar. Gute Spectren, jedoch nicht in der Schärfe wie nach der oben angegebenen

---

1) Med. chir. Rundsch. 1893, 469; Rep. d. Pharmac. 1893. 2) Pharm. Ztg. 1893, 536.

Methode, erhielten Verf. auch, wenn die Blutlösung von einigen neben einander gelegten Leinfasern oder weissen Seidenfäden auf dem Objectträger aufgezogen und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde. Die Fasern wurden darauf mit etwas Glycerin, dem eine geringe Menge Schwefelammon zugesetzt war, befeuchtet, mit einem Deckglas bedeckt und in der beschriebenen Weise mit Mikroskop und Spectralapparat untersucht. Wurden die Leinfasern durch ein Capillarrohr, welches die Blutlösung enthielt, ersetzt, so gelang es nicht, die Absorptionsbänder zu erhalten, da die gewölbten Flächen des Rohres als Linsen wirkten. Mit dem Zusatz der Reductionsflüssigkeiten muss man in allen diesen Fällen vorsichtig sein, da leicht Hämoglobin sich bildet, dessen Absorptionsband bei Weitem nicht so intensiv ist, wie die Bänder des Oxyhämoglobins. Befinden sich auf eisernen Gegenständen einzelne Flecke, bei denen man im Zweifel ist, ob sie nur aus Rost oder aus Blut und Rost bestehen, so giebt die Löslichkeit in Salzsäure häufig schon einen Anhalt über die Beschaffenheit. Man bringt einige Partikelchen auf einen Objectträger, befeuchtet sie mit Salzsäure und erwärmt; ist Blut vorhanden, so enthält die Lösung Flocken. — In den Fällen, in welchen alle Prüfungen auf Blut ein negatives Resultat gaben, ist es von Wichtigkeit, diejenigen Substanzen zu ermitteln, durch welche der betreffende Fleck hervorgerufen wurde, um dadurch einen weiteren Anhaltspunct dafür zu haben, dass Blut nicht vorhanden ist. In dem im Folgenden beschriebenen Fall handelte es sich darum, Blut in einem mit Indigo gefärbten Rock (Soldatenrock) nachzuweisen. Es befand sich auf demselben ein Fleck von der Grösse eines Zehnpfennigstückes, welcher, wie die mikroskopische Prüfung bei schwacher Vergrösserung ergab, hauptsächlich dadurch sichtbar war, dass Sand und Staub an den Fasern hafteten. Blut konnte nicht nachgewiesen werden. Die Stelle (Brust), auf der sich der Fleck befand, rechtfertigte die Annahme, dass er durch bei dem Essen herabgefallene Speisen entstanden war; war dies der Fall, so musste ferner angenommen werden, dass die befleckte Stelle des Rockes mehr Fett und Chlornatrium enthielt als die übrigen Theile. Um dies festzustellen, wurden daher folgende vergleichende Untersuchungen gemacht. Das zur Verfügung stehende Material war so gering, dass von einer gewichtsanalytischen Bestimmung des Fettes von vornherein abgesehen werden musste. Es wurden daher aus den befleckten und einigen anderen Stellen des Rockes gleich grosse Stücke von ca. 4 qmm geschnitten, jedes auf ein kleines Uhrglas nahe dem Rande gelegt und durch Auftropfen von Aether extrahirt. Der sehr winzige Auszug sammelte sich dann in der Mitte des Glases, er wurde, nachdem der Aether verdunstet war, mit gleichen Streifen eines dünnen entfetteten Papieres abgewischt. Bei der Vergleichung der entstandenen Fettflecke zeigte es sich, dass bei jedem der drei angestellten Versuche immer der der fraglichen Stelle entsprechende Fleck grösser war, als die anderen. In ähnlicher Weise wurde die Bestimmung des Chlornatriums ausgeführt. Zum Vergleiche kamen Tuchstücke von oben genannter Grösse aus dem Fleck und anderen Stellen des Tuches, welche, da Blut etwas Chlornatrium enthält, mit Blut angefeuchtet und getrocknet wurden. Die Stücke wurden mit Wasser extrahirt, der Auszug bis auf wenige Tropfen im Uhrglas eingedampft und nach Zusatz einer Spur Kaliumchromat mit Silberlösung titrirt. Diese wurde hierzu in eine Capillarröhre gebracht und der Verbrauch durch Messen der Flüssigkeitssäule festgestellt. Die befleckten Stücke bedurften wesentlich mehr Silberlösung, als die andere, bis zur Rothfärbung. Es war somit in dem fraglichen Fleck Chlornatrium und Fett nachgewiesen und das Vorhandensein von Blut daher um so unwahrscheinlicher.

M. Hauer[1]) wendet sich gegen eine Aeusserung von Jeseric, nach welcher man im Stande sein soll, *Thierblut und Menschenblut* z

---

1) Pharm. Ztg. 1893, 574 nach einem Vortrage auf der Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893.

Hülfe des Mikroskopes leicht zu unterscheiden. Es sei dem entgegenzuhalten, dass unsere Messungsmethoden zu unvollständig seien, um Messungen eingetrockneter Blutkörperchen mit derjenigen Sicherheit vornehmen zu können, dass ein Ausspruch, nach welchem Menschenblut mit Sicherheit vorliege, sich dadurch mit voller Schärfe vertheidigen lasse. Man könne überhaupt nur dann, wenn die Grösse der reconstruirten Blutkörperchen mehr als 3 Mikromillimeter betrage, behaupten, dass das Blut dem menschlichen Organismus entstamme. — Beckmann äusserte hierzu, dass es Hauser in Erlangen gelungen sei, Unterscheidungsmerkmale für Menschenblut und Kalbsblut aufzustellen, nachdem er beide unter ganz gleichen Bedingungen auf Leinwand hatte antrocknen lassen, doch könne durch solche Untersuchungen stets nur ein Entlastungsbeweis erbracht werden, aber nicht Belastungsbeweis. Hauer theilte noch mit, dass er damit beschäftigt sei, das Absorptionsspectrum von Fliegenexcrementen festzustellen, bei solchen Fliegen, welche sich nur von Pflanzen genährt haben und solchen, welche Gelegenheit hatten, Blut aufzunehmen.

Nielsen[1]) stellt drei Formen der *Fleischvergiftung* auf: 1. Vergiftung durch Fleisch eines Thieres, welches an septischen Eiterungen gelitten hat; 2. Vergiftung durch Fleisch, Fisch u. s. w. in starker Verwesung; 3. die eigentliche Wurstvergiftung. Während die beiden ersten Formen unter irritativen Symptomen, Diarrhoe, Kolikschmerzen, Krämpfen verlaufen, giebt die letzte Gruppe Symptome depressiver Natur, wozu sich dann Lähmung verschiedener Muskelpartien gesellt. — Verf. hat eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen, um festzustellen, ob bei der allgemeinen Fäulniss animalischer Eiweissstoffe giftige Zersetzungsproducte der in Wasser löslichen Albumosengruppe gebildet werden. Wenn die Fäulniss bei eingeschränktem Luftzutritt vor sich ging, so wurden weder am 5., 10., noch am 15. Tage Albumosen gefunden, welche bei der Einspritzung eines Thieres giftig gewirkt hätten. Dagegen erhielt Verf. ausgesprochen giftige Albumosen bei einer fünf Tage alten Fleischfäulniss, wenn er der Luft freien Zutritt gelassen hatte.

Aus *fauligen Sardinen* erhielt Griffiths[2]) ein neues *Ptomaïn.* Die Fische wurden mit Wasser gekocht, die Lösung abfiltrirt, mit Bleiessig versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, das eingedampfte Filtrat mit Amylalkohol ausgezogen, die Amyl-Lösung wiederholt mit Wasser behandelt, dann concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether geschüttelt, um die oxyaromatischen Säuren zu entfernen. Befreit vom Aether wird die Lösung zur Entfernung flüchtiger Fettsäuren auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, die Schwefelsäure mit Baryt gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, der Ueberschuss an Baryt durch einen Kohlensäurestrom nieder-

---

1) Hospitals-Tidende X, 507 durch Deutsch.- Med. Ztg. 1893, 822.
2) Chem. News 1893, 45.

geschlagen, der Niederschlag durch Filtration entfernt, die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, abkühlen gelassen und mit Sublimat gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat concentrirt, wobei sich das salzsaure Ptomaïn krystallinisch abschied. Mit Wasser aufgenommen wurde es, um die Base in Freiheit zu setzen, mit Calciumhydroxyd behandelt, mit Chloroform, worin sie löslich ist, aufgenommen und schliesslich durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt. Das neue Ptomaïn, *Sardinin* genannt, ist weiss, krystallinisch, in Wasser löslich, besitzt schwach alkalische Reaction, wird durch Salzsäure als weisses, krystallinisches Hydrochlorid gefällt, durch Platin- und Goldchlorid als gelbe krystallinische Verbindungen und giebt mit Phosphormolybdänsäure einen grünlichen, mit Phosphorwolframsäure einen gelblich-weissen, mit Pikrinsäure einen gelben und auch mit Silbernitrat sowie Nesslers Reagens einen Niederschlag. Es ist giftig, bewirkt Erbrechen, Durchfall und Tod und ist sehr wahrscheinlich die Ursache der durch Genuss in Zersetzung begriffener Sardinen hervorgerufenen Vergiftungserscheinungen. Die Zusammensetzung des Sardinins entspricht nach Griffiths der Formel $C_{11}H_{11}NO_3$.

Zur *Verwendung der Photographie zur Entdeckung von Verbrechen* hat Jeserich [1]) einen Beitrag geliefert. Vor einiger Zeit wurde auf der Post ein Geldbrief, der 400 Mark in Banknoten enthalten sollte, aufgegeben. Als der Empfänger das Couvert erbrach, fand er statt der Banknoten braunes Packpapier in dem Briefe. Die Besichtigung des Briefumschlages ergab, dass derselbe an einer Seite mit dem Messer aufgetrennt und dann mittels eines eingeschobenen weissen Papierstreifens, der an seiner Längsseite geknickt und auf zwei Seiten gummirt worden, geschickt wieder verschlossen war. Jeserich stellte zunächst fest, dass die Adresse auf dem Briefe erst nach dem Zukleben mit dem gummirten Papierstreifen geschrieben war, denn die Tinte hatte sich in die durch das Zukleistern entstandenen Falten ergossen. Auf dem im Briefe befindlichen Packpapier liess sich mit blossem Auge wie auch mittels Lupe nichts Besonderes erkennen. Jeserich photographirte die Einlage, und auf dem Photogramm derselben erschien deutlich der Abdruck des Stempels von dem Postamte in Wilhelmshaven, mit welchem die Briefmarken auf dem Couvert entwerthet waren.

Referat über den Nachweis von Urkundenfälschung mittels der Photographie, gehalten im Verein schweizerischer analytischer Chemiker in St. Gallen 1893; von A. von Steiger [2]).

1) Pharm. Centralh. 1893, 539.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1893, 489.

Litteratur und Kritik.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Americ. Chemical Journal.
5. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
6. The Analyst.
7. The Americ. Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annali di chimica e di Farmacologia.
10. Annales de chimie et de physique.
11. Justus Liebig's Annalen d. Chemie.
12. Apothekerzeitung mit Beilage: Repertorium der Pharmacie.
13. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
14. Archiv für Hygiene.
15. Archiv der Pharmacie.
16. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
17. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
18. Berichte der Pharmaceut. Gesellschaft.
19. Berliner Klinische Wochenschrift.
20. Bolettino chimico-farmaceutico, Milano.
21. Botanische Zeitung.
22. British Medical Journal.
23. Bulletin of Pharmacy.
24. Bulletin Commercial, l'annexe de l'Union pharm.
25. Bulletin de la société chimique de Paris.
26. Bulletin de la société royale de Pharmacie.
27. Bulletin de la société des Médicin. et des Naturalistes de Jassy.
28. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
29. Centralblatt f. d. Medicinischen Wissenschaften.
30. Chemical News.
31. Chemiker Zeitung.
32. Chemisches Centralblatt.
33. Chemische Industrie.
34. Chemisch technischer Centralanzeiger.
35. Chemist and Druggist.
36. Comptes rendus.
37. Czasopismo towarzystwaapté Karck.
38. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
39. Deutsche botan. Monatsschrift.
40. Deutsche Chemiker Zeitung.
41. Deutsche Medicinal-Zeitung.
42. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
43. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
44. Dingl. Polytechn. Journal.
45. Druggists Bulletin.
46. Druggists Circular.
47. Farmaceutisk Tidskrift.
48. Farmacista Italiano.
49. Flora.
50. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.
51. Fortschritte der Medicin.
52. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
53. Gazetta chimica Italiana.
54. Giornale di Farmacia, di Chim. etc.
55. Jahrbücher f. wissensch. Botanik.
56. Industrieblätter.
57. Internation. pharmac. General-Anzeiger.
58. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
59. Journal de Pharmacie d'Anvers.
60. Journ. de Pharmacie et de Chim.
61. Journal de Pharmakologie.
62. Journal für practische Chemie.
63. Maandblad uitgegeven door de vereeniging tegen de Kwak-Zalvery, Amsterdam.

64. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
65. Medicinische Neuigkeiten.
66. Milchzeitung.
67. Mittheilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten.
68. Monatshefte für Chemie.
69. Monatshefte f. prakt. Dermatologie.
70. Moniteur scientifique.
71. Münchener medicinische Wochenschrift.
72. Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie.
73. New Idea.
74. L'Orosi.
75. The Pacific Record.
76. Petit Moniteur de la Pharmacie.
77. Pharmaceutische Wochenschrift.
78. Pharmaceutische Centralhalle.
79. Pharmaceutical Era.
80. Pharmaceutical Journal and Transactions.
81. Pharmaceutische Post.
82. Pharmaceutische Presse.
83. Pharmaceutical Record.
84. Pharmaceutische Rundschau, New-York.
85. Pharmaceutisch Weekblad.
86. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
87. Pharmakology of the newer materia medica.
88. Polytechnisches Notizblatt.
89. Répertoire de Pharmacie.
90. Revue internationale de Bibliogr. médicale.
91. Revue internationale des falsifications.
92. Revue de Thérapeutique médicochirurg.
93. Revista die Merciologia, Suppl. al Bollet. farm.
94. Rundschau, Prag.
95. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
96. Süddeutsche Apothekerzeitung.
97. Therapeutische Monatshefte.
98. L'Union pharmaceutique.
99. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundh. Amtes.
100. Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin.
101. Vierteljahrsschrift üb. d. Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel.
102. Wiener medicinische Blätter.
103. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
104. Zeitschrift für angew. Chemie.
105. Zeitschrift f. analytische Chemie.
106. Zeitschrift f. anorg. Chemie.
107. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
108. Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene u. Waarenk.
109. Zeitschrift für physiologische Chemie.
110. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
111. Zeitung, pharmaceutische.

---

b. Einzel-Werke.

(Wichtigere Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceut. Wissenschaften, welche im Jahre 1893 erschienen sind.)

Arnold, Prof. Dr. C. *Repetitorium der Chemie.* V. Auflage. Hamburg, L. Voss.

Baumert, Dr. G., Privatdocent in Halle. *Lehrbuch der gerichtlichen Chemie.* 2. Hälfte. Braunschweig. Vieweg & Sohn.

Berg, Dr. O. C. und Schmidt, C. F. *Atlas der officinellen Pflanzen.* 2. Aflge. herausgegeben von Arthur Meyer und K. Schumann. Leipzig. Arth. Felix. Lfg. 7 u. 8.

Berendes, Dr. J. *Der angehende Apotheker.* Halle a. d. S., Tausch u. Grosse.

Brestowski, A. *Handwörterbuch der Pharmacie.* Heft 13—17. Wien. W. Braumüller.

Bernthsen. Prof. Dr. A. *Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.* Braunschweig. Vieweg & Sohn.

Böttger, Dr. H. u. Fischer, Dr. B. *Pharmaceutischer Kalender für 1894.* Berlin. J. Springer.

Brunton, Prof. Dr. T. Lauder. *Handbuch der allgemeinen Pharmakologie und Therapie.* Uebersetzt von W. Joseph Zechmeyer. Leipzig. F. A. Brockhaus.

Engler, A. u. Prantl, K. *Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen u. wichtigeren Arten insbesondere der Nutzpflanzen.* Lfg. 78—99. Leipzig. W. Engelmann.

Festschrift des Schweizerischen Apotheker-Vereins, Zürich.

Fischer, Dr. B. *Die neueren Arzneimittel.* 6. Auflage. Berlin. Verlag von J. Springer.

Fischer, Dr. B. *Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau.*

Guareschi, Prof. Icilio. *Introduzione allo studio degli Alkaloidi* vegetali et alle ptomaine. Torino, unione tipografico-editrioe 1892.

Heger, H. *Pharmaceutischer Almanach.* XIX. Jahrg. Wien. M. Perles.

Holfert, Thoms, Mylius, Jordan. *Schule der Pharmacie.* Bd. I, II, III. Berlin. J. Springer.

Kobert, Prof. Dr. R. *Arbeiten a. d. Pharmakolog. Institut zu Dorpat.* Heft VIII. Ferd. Enke.

Kobert, Prof. Dr. R. *Lehrbuch der Intoxikationen.* Stuttgart. F. Enke.

König, Prof. Dr. J. *Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.* III. Aufl. Berlin. J. Springer.

Koller, Dr. Th. *Die Technik der Verbandstofffabrikation.* Wien. A. Hartleben.

Lewin, Dr. L. *Beiträge zur Kenntniss einiger Acokanthera- und Carissaarten.* Leipzig. W. Engelmann.

Linde, Dr. O. *Anleitung zur chemischen Untersuchung des Wassers.* Peitz. Selbstverlag des Verf.

Lojander, Dr. H. *Pharmakognostischer Atlas.* Mikrophotogramme mit erläuterndem Texte. Fasc. I. Helsingfors. Wasenius' Buchhandlung (F. Marklund).

Lustig, Dr. A. *Diagnostik der Bacterien des Wassers.* 2. Aufl. Uebersetzt von Dr. med. R. Teuscher in Jena. Jena, Gustav Fischer. Turin, Rosenberg u. Sellier.

Pieszczek, Dr. E. *Methoden der gerichtlichen chemischen Analyse.* Ein kurzer Leitfaden. Königsberg i. Pr. F. Beyer.

Reber, B., *Gallerie hervorragender Therapeutiker und Pharmakognosten.* Das Werk ist bis zur neunten Lieferung vorgeschritten. Im Selbstverlag des Verfassers.

Schmaltz, Dr. R. u. Schweissinger, Dr. O. *Die Arzneimittel in alphabetischer Reihenfolge.* Leipzig. C. G. Naumann.

Schmidt, Apotheker in Beerfelden. *Die Arzneimittel der Apotheken.* Stuttgart. F. Enke.

Schrank, Dr. Josef. *Anleitung zu bacteriol. Untersuchungen.* Wien. Fr. Deuticke.

Strassbuger, E. *Das kleine botanische Praktikum.* 2. Aufl. Jena. G. Fischer.

Tschirch, Dr. A. Professor u. Oesterle, Dr. O. *Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde.* 1. u. 2. Lief. Leipzig. T. O. Weigel.

Tschirch, Prof. Dr. A. *Das Kupfer vom Standpuncte der gerichtlichen Chemie, Toxikologie und Hygiene.* Stuttgart. F. Enke.

c. Kritik.

(Zur Besprechung eingesandt.)

Handwörterbuch der Pharmacie. Praktisches Handbuch für Apotheker, Aerzte und Medicinalbeamte und Drogisten. Herausgegeben von A. Brestowski. Wien u. Leipzig. Verlag von Wilhelm Braumüller. Das schon im 27. Jahrgange des Jahresberichtes besprochene Werk ist inzwischen bis zu dem Buchstaben P. vorgerückt. Die seither erschienenen Lieferungen dieses Werkes berechtigen das Urtheil aufrecht zu erhalten, welches in der Besprechung des letztjährigen Berichtes gefällt ward. Das Werk wird nach seiner Vollendung ein nützliches und brauchbares Nachschlagewerk sein.

Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde von Dr. A. Tschirch, Professor der Pharmakognosie, Director des pharmaceutischen Instituts zu Bern und Dr. O. Oesterle, Assistent am pharmac. Institute Bern. Leipzig 1893. T. O. Weigel Nachfolger. Der Zweck dieses für den Pharmakognosten und Nahrungsmittelexperten ausserordentlich werthvollen und sehr willkommenen Hülfsmittels ist schon nach Erscheinen der 1. Lieferung im vorjährigen Berichte besprochen worden. Die seitdem erschienenen Lieferungen 2, 3 und 4 bestätigen das Urtheil, welches damals über den Werth des Werkes gefällt ward. Sie bringen musterhafte Zeichnungen und klaren, erschöpfenden Text. Lieferung 2 bringt auf 5 Tafeln Cacao, Fol. Sennae, Rad. Liquiritiae, Cort. Chinae, Rad. Ipecacuanhae. In Lieferung 3 werden Flores Tiliae, Flores Sambuci, Fructus Sambuci, Caryophylli, Fructus Anisi, Fructus Foeniculi, Herba Cannabis ind., Fructus Cannabis auf 5 Tafeln an der Hand vorzüglicher Zeichnungen besprochen, Lieferung 4 bringt Vanille, Fructus Papaveris, Semen Papaveris, Opium, Kaffee, Fol. Caffeae, Fol. Menthae pip., Fol. Menthae crip. Rhiz. Calami. Das Werk wird allen, die sich mit Pharmakognosie und Nahrungsmitteluntersuchungen beschäftigen, ein unentbehrliches Hülfsmittel werden.

Atlas der officinellen Pflanzen. Darstellung und Beschreibung der im Arzneibuche für das deutsche Reich erwähnten Gewächse. 2. verbesserte Auflage von Darstellung und Beschreibung sämmtlicher in der Pharmakopoea borussica aufgeführten officinellen Gewächse von Dr. O. Berg und C. F. Schmidt. Herausgegeben durch Dr. A. Meyer und Dr. K. Schumann. Leipzig. Verlag von A. Felix 1891. Dies Werk, von welchem die ersten 6 Lieferungen ebenfalls im Jahre 1892 schon besprochen sind, ist im Jahre 1893 um weitere 2 Lieferungen (7. u. 8.) gefördert worden. Lieferung 7 enthält Strychnos Nux vomica L., Erythraea Centaurium, Gentiana lutea L., Menyanthes trifoliatia L., Fraxinus Ornus L. Olea Europaea L. Lieferung 8 die folgenden Tafeln: Styrax Berzoin L., Palaquium Gutta Burck, Arctostaphylos Uva ursi Spreng., Acacia Catechu Willd. Acacia Senegal W., Cassia acutifolia Del. Das ausgezeichnete Werk bedarf der Empfehlung nicht mehr.

Botanische Wandtafeln, herausgegeben von Professor Dr. A. Peter. Cassel und Berlin. Verlag von Theodor Fischer. Lief. 1. Tafel 1. u. 2. Cucurbitaceae, Violaceae.

Das Werk, von dem die ersten beiden Tafeln vorliegen, bringt Abbildungen für den botanischen Unterricht an Hochschulen und Mittelschulen Sie sollen darstellen:

1. Ansichten ganzer Blüthen, Blüthendurchschnitte und einzelne Blüthentheile, Diagramme von Blüthen und Blüthenständen, Früchte, Samen etc.;

2. morphologisch wichtige andere Pflanzentheile, wie Wurzelstöcke, Knollenbildungen, Sprosssysteme u. s. w.;

3. endlich solche Pflanzen und Pflanzenorgane, welche biologisch von hervorragendem Interesse sind, wie Schutz-. Kleb- und Fangvorrichtungen, Vermehrungsorgane, Bestäubung, Schleuder- und Aussüssungsvorrichtungen, Tag- und Nachtstellungen etc.

In hervorragendem Maasse werden als Darstellungsobjecte die in Mitteleuropa einheimischen Blüthenpflanzen gewählt, aber auch die wissenschaftlich wichtigeren oder sonst interessanteren ausländischen Gewächse finden vielfache Berücksichtigung.

Um das Werk sowohl für Hoch- wie für Mittelschulen brauchbar zu machen, sollen 2 Serien erscheinen:

1) akademische Serie ca. 100 Tafeln aus 95 Familien,
2) Mittelschul- „ „ 70 „ „ 78 „

Jede Tafel ist einzeln käuflich zum Preise von 2 Mk. Sie hat eine Grösse von 90 × 70 cm., wobei die Grösse der Druckfläche 81,5 × 61 cm beträgt, besteht aus einem einzigen Blatt, das mit festen Leinwandstreifen eingefasst werden soll, um das kostspielige Aufziehen zu ersparen. Die beiden vorliegenden Tafeln entbehren dieser Streifen, so können wir über ihren praktischen Werth nicht urtheilen. Ohne eine solche Einrichtung oder ohne Aufziehen sind die Tafeln nicht brauchbar, da das Papier zu leicht einreisst.

Wir haben uns davon überzeugen können, dass die Figuren aus beträctlicher Entfernung (ca. 15 m) deutlich wahrnehmbar sind, in einem so grossen Maassstabe sind sie entworfen, so bedeutend ist der Zwischenraum zwischen ihnen und so kräftig ist die Zeichnung. Für naturgetreue Wiedergabe sowohl in Zeichnung wie Farbe bürgt der Name der Herausgeber. Die vorliegenden Tafeln werden allen Ansprüchen gerecht. So dürften diese „Botanischen Wandtafeln“ eine fühlbare Lücke ausfüllen, und sie mögen allen Anstalten auf's wärmste empfohlen sein.

Autoren-Register.

H.

I.

J.

K.

T.

U.

V.

Sach-Register.

Vorbemerkungen.

1. Im Register sind nicht berücksichtigt worden und sind auf den angegebenen Seiten im Text einzusehen:
   a. die alphabetisch geordnete Uebersicht der wichtigsten als Tonicum, Sedativum, Febrifugum u. s. w. verwendeten Rinden (S. 10—13).
   b. das Verzeichniss der saponinhaltigen Pflanzen (S. 18—19).
   c. das alphabetisch geordnete Verzeichniss der Handelswaaren der in der Pharmacie und den technischen Gewerben angewendeten chemischen Körper u. s. w. (S. 205—207).

d. die alphabetisch geordneten Uebersichten der von E. Dieterich behufs Werthbestimmung untersuchten Extracte und Tincturen (S. 604—605 und S. 638—640).

2. Die Literaturvermerke auf Seite 767 u. f. betr. bacteriologische Untersuchung, Filtration, Reinigung von Wasser, Wasserversorgung u. s. w. sind nicht einzeln in das Register aufgenommen worden; auf diese Arbeiten wird an dieser Stelle deshalb besonders hingewiesen.

3. Buchstabe C siehe auch K und umgekehrt.

G.

L.

M.

N.

O.

T.

U.

V.

X.

Y.

Z.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.





